

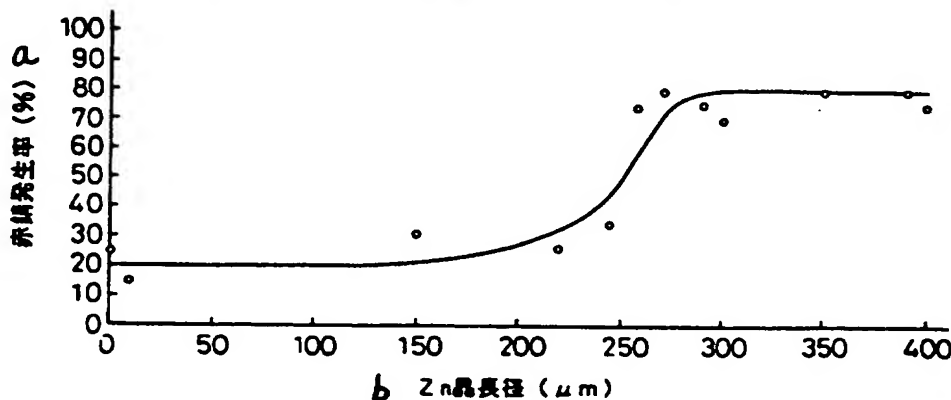


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C23C 28/00, 2/08, 2/06		A1	(11) 国際公開番号 WO96/30560
			(43) 国際公開日 1996年10月3日(03.10.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00835 (22) 国際出願日 1996年3月28日(28.03.96) (30) 優先権データ 特願平7/69087 1995年3月28日(28.03.95) JP 特願平7/70259 1995年3月29日(29.03.95) JP 特願平7/70260 1995年3月29日(29.03.95) JP 特願平7/73140 1995年3月30日(30.03.95) JP 特願平7/132995 1995年5月31日(31.05.95) JP 特願平7/152846 1995年6月20日(20.06.95) JP 特願平7/224906 1995年9月1日(01.09.95) JP 特願平7/228709 1995年9月6日(06.09.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 新日本製鐵株式会社(NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大八木八七(OYAGI, Yashichi)[JP/JP] 大森隆之(OMORI, Takayuki)[JP/JP] 布田雅裕(FUDA, Masahiro)[JP/JP] 澤田 献(SAWADA, Ken)[JP/JP]		岡田伸義(OKADA, Nobuyoshi)[JP/JP] 〒804 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka, (JP) (74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: RUST-PREVENTIVE STEEL SHEET FOR FUEL TANK AND PROCESS FOR PRODUCING THE SHEET

(54) 発明の名称 燃料タンク用防錆鋼板およびその製造方法



a ... Rust generation percentage (%)

b ... Major diameter of Zn crystal (μm)

(57) Abstract

A rust-preventive steel sheet for fuel tanks having on the surface thereof an alloy layer containing at least one of Ni, Fe, Zn and Sn and having a layer thickness of at most 2 μm per each side and, formed thereon, a tin-zinc alloy plating layer comprising 40-99 wt.% Sn and 60-1 wt.% Zn, containing at most 20/0.25 mm² of zinc crystals with a major diameter of 250 μm or above, and having a layer thickness of 2-50 μm per each side, the steel sheet as the base metal containing, on the weight basis, at most 0.1 % C, at most 0.1 % Si, 0.05-1.2 % Mn, at most 0.04 % P, at most 0.1 % Al, optionally at least one of B, Ti, Nb and Cr, and the balance consisting of Fe and inevitable impurities; and a process for producing the sheet which comprises precoating an annealed steel sheet with Ni and Ni-Fe alloy in a Ni content of 0.1-3.0 g/m², coating the sheet with a flux containing 2-45 wt.% (in terms of chlorine) of hydrochloric acid, and plating the sheet by dipping the same in an alloy bath composed of 40-99 wt.% Sn and 60-1 wt.% Zn at a bath temperature ranging from the melting point of the alloy plus 20 °C to the melting point plus 300 °C for a period of less than 15 sec.



(57) 要約

鋼板表面に、Ni, Fe, Zn, Snの1種以上を含む合金層が片面当たり厚み $2\mu\text{m}$ 以下にあり、その上にSn: 40~99wt%、残部Znからなり、その中に含まれるZn晶の長径が $250\mu\text{m}$ 以上のものが20個以下/ 0.25mm^2 であり、片面当たり厚みが2~ $50\mu\text{m}$ の錫-亜鉛合金めっき層がある燃料タンク用防錆鋼板であり、前記めっき層が付与される被めっき鋼板の組成が、重量%で、 $C \leq 0.1\%$ 、 $Si \leq 0.1\%$ 、 $Mn: 0.05-1.2\%$ 、 $P \leq 0.04\%$ 、 $Al \leq 0.1\%$ 、必要に応じB, Ti, Nb, Crの少くとも1種以上を含み、残部Feおよび不可避免的不純物からなる鋼板である。

また、焼鈍鋼板にNi, Ni-Fe系プレメッキをNi含有量で0.1~3.0 g/ m^2 行い、塩酸を含有した塩素換算量で2~45wt%のフラックスを塗布し、Sn: 40~99wt%、残部Znからなる浴で、融点が(融点+20)~(融点+300°C)の浴温で浴中に15秒未満浸漬し、めっきすることを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板の製造方法。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LS	レソト	SE	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	イギリス	LT	リトアニア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GE	グルジア	LU	ルクセンブルグ	SK	スロバキア
BF	ベナン	GR	ギリシャ	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GU	グアム	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	HE	ハンガリー	MD	モルドバ共和国	TD	チャド
BR	ブラジル	IL	イスラエル	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MK	マケドニア共和国	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MN	モンゴル	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボワール	KG	キルギス共和国	MW	マラウイ	TA	タリク
CM	カメルーン	KR	大韓民国	MX	メキシコ	LC	セントルシア
CN	中国	LA	ラオス人民民主共和国	NE	ニジェール	IS	アイスランド
CU	キューバ	NZ	ニュージーランド	NO	ノルウェー	LV	ラトヴィア
CZ	チェコ共和国			NZ	ニュージーランド		

明 細 書

燃料タンク用防錆鋼板およびその製造方法

技術分野

本発明は、主として自動車用燃料タンク、あるいは電気（電子）機器配線部材に使用される防錆鋼板とその製造方法に関するものである。

背景技術

従来、燃料タンク材料としてはこれまで耐食性・加工性・ハンダ性（溶接性）等の優れた鉛－錫合金めっき鋼板が主として用いられ、自動車用燃料タンクとして幅広く使用されている。また、亜鉛－錫合金めっき鋼板は、亜鉛以外に錫を含むため耐食性・ハンダ性（溶接性）に優れており電気（電子）機器配線部材等々に使用されてきた。この亜鉛－錫合金めっき鋼板に関しては、例えば特開昭52-130438号公報に開示されているように、錫：3～20重量％を含む亜鉛－錫合金めっきを行うに際し、亜鉛－錫イオンを含む水溶液中で電解する電気めっき法で主として製造されてきた。

一方、亜鉛－錫合金めっき鋼板に関しては、更に溶融めっき法がありめっき付着量を比較的容易に厚くすることが出来るため、製品は燃料タンク、屋外用途等厳しい環境下で使用されている。上記溶融めっき法については、例えば特公昭52-35016号公報には、錫80超～98重量％、亜鉛2～20重量％未満を溶融めっきした鋼板を自動車用燃料タンク、石油ストーブのオイルタンクに使用する例が開示されている。また、特開平4-214848号公報には、鉄系被めっき物に錫70～98重量％の亜鉛－錫合金めっきした被覆物やその製造法が開



示されている。更に、特開平 3 - 229846号公報および特開平 5 - 263208号公報では、鉄系基材に熔融亜鉛または熔融亜鉛合金めっき層として錫を含む合金層、または亜鉛とアルミニウムを含む合金層の上に、クロムめっき層で順次被覆された亜鉛系めっき被覆物およびその製造法が開示されている。特開平 5 - 9786号公報および特開平 6 - 116749号公報では、ニッケル、コバルトおよびこれらを含む第 1めっき層の上に前記層より融点の低い錫、ニッケルおよびこれらを含む第 2めっき層を順次被覆した後、塑性加工後加熱処理して得た鋼板、鋼板製部品および自動車用燃料配管等の溶接管が開示されている。

更に、特公昭 63-66916号公報では、クロム、アルミニウム、チタン、ニオブ等の合金元素を添加した低炭素鋼に錫-亜鉛合金被覆層を施したアルコール含有燃料容器用鋼板が開示されている。

しかしながら、上述したような従来の技術はそれぞれ以下に述べるような様々な問題点を有している。

先ず、鉛-錫めっき鋼板の使用によって車の寿命を満足する耐蝕性、車底部の複雑な構造に合った加工のできる加工性、燃料タンク部品を接合できるハンダ性、溶接性が確保されたものの、シュレッダーダスト等の産業廃棄物からの鉛溶出規制等の環境規制に対しては鉛-錫めっき鋼板には鉛が含まれることから使用は好ましくはない。

一方、上述のような電気めっき法による錫-亜鉛めっき鋼板の使用によってハンダ性や耐蝕性は改善されたものの、燃料タンクの様な長期耐蝕性の要求される環境には付着量を厚くしためっき鋼板が必要であるか、電気めっき法における付着量の制御は時間と電流の大きさに依存するため、付着量は厚くてきるか処理時間を長くしたり、電流をたくさん流す必要があり、生産性や経済的に大きな問題



を生ずる。

更に鉄系基材が亜鉛または亜鉛合金層とクロムめっき層で順次被覆された場合についてはクロム被覆層も加わり耐蝕性等がさらに向上するが、亜鉛または亜鉛合金層の厚みが $5 \sim 75 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ と非常に厚く、合金層による耐蝕性の確保が困難で、また、素地鉄が合金層中に含有されるため硬度が上昇し加工性が大幅に低下し燃料タンク材料としては不向きである。

次に、前述の各先行技術における問題点を更に詳細に説明する。

特開平5-9786号公報及び特開平6-116749号公報には、Ni、Co及びこれら基合金のうち1種類からなる第一めっき層上に、前記層より融点の低いSn-Zn合金等の第二めっき層が形成された燃料との接触部を有する鋼板製部品、溶接管及びその製造方法が開示されている。しかしながら、これらの技術は、第一めっき層及び第二めっき層共に電気的あるいは化学的めっき法にて形成される為に、めっき後の加熱処理が必須の工程となっている。この加熱処理工程の主たる目的は、第一めっき層に残存するピンホールや塑性加工に伴って発生するクラックを、第二めっき層を溶融、流動させる事によってふせぐ事にある。また、この熱処理は $600 \sim 1200^\circ\text{C}$ の高温下で行う為に、溶融後の冷却過程において、亜鉛等の特殊な成分の偏析が生じ、局部的に耐食性が劣化する可能性が大である。

これに対して、本願発明は、後で詳細に説明するが、溶融めっき法を用いる為に、めっき後に加熱処理を行う必要性がないのは当然の事であるが、そもそも技術的バックグラウンドが全く異なるものであり、得られる製品及び用いる製法も異なっている。更には、本願発明者らは、Sn-Zn合金めっき層中の亜鉛の形態について、亜鉛品の大きさと耐食性との関係について詳細な検討を行い、優れた特性



を有する燃料タンク用材料に要求される好ましい亜鉛晶の分布形態及びこれを実現する為のメッキ処理後の冷却条件等を明確にしたものであり、上述の先行技術には、本願発明における重要な構成要件であるこれらの関係に対して何ら開示も示唆もない。

特開平 3 - 229846号公報には、鉄系被メッキ物に少なくとも鉄、亜鉛及びニッケルを含む合金層を介して、亜鉛皮膜又は亜鉛合金皮膜が被覆されている溶融亜鉛メッキ被覆物が開示されている。亜鉛合金被膜に関しては、一部、錫を30wt%以上含む溶融Zn-Sn合金めっき層についての開示があるが、該公報における亜鉛合金皮膜ではアルミニウムが必須の成分系となっている為に、技術的な詳細説明が加えられているのは亜鉛合金としてZn-Al合金を用いた場合のみである。従って、本願発明で注目したSn-Zn合金めっき層に関する技術的開示は皆無に等しいものである。更に、メッキ後の冷却条件についての記載が無いために、亜鉛の巨大晶成長が予想され、耐食性劣化の可能性も大である。

特開平 4 - 214848号公報には、鋳物からなる被メッキ物に少なくとも鉄、亜鉛及びニッケルを含む合金層を介して、溶融Zn-Sn合金めっき層（亜鉛：錫 = 2 ~ 30wt% : 98 ~ 70wt%）が被覆されている溶融亜鉛メッキ被覆物が開示されている。該公報中には、対象物が鉄系被メッキ物（鋼板及び鋳物等の上位概念）と鋳物の場合では技術上の問題点が異なり、特に、鋳物の場合には、錫含有量が高く、耐食性に優れた亜鉛-錫合金メッキ皮膜を形成することが困難である為に、少なくとも鉄及び亜鉛を含み、かつ、ニッケルが存在する合金層を介して、亜鉛-錫合金被膜を形成する必要があると明記されている。つまり、該公報には、メッキ対象物が鋼板である場合に、本願発明の構成要件であるNi、Fe、Zn、Snを含む合金層に関する明確な記載が無いし、本願発明によって初めて明らかにされた、亜

鉛晶の大きさと耐食性の関係についての記載も示唆も無い。また、該公報では、棚状層や柱状層といった特徴のある鉄-亜鉛合金層が、亜鉛-錫合金めっき被覆層と同等以上に厚く形成される為に、その後厳しい加工条件下にさらされる燃料タンク材用途では、加工性及び加工部耐食性の点で問題があると考えられる。

特開平5-263208号公報には、鉄系基材に少なくとも亜鉛と錫を含む溶融Zn-Sn合金めっき層及びクロムメッキ層とで順次被覆されている亜鉛系メッキ被覆物が開示されているが、本願発明の構成要件であるNi, Fe, Zn, Snを含む合金層に関する明確な記載が無いし、亜鉛結晶の分布形態に関する記載も全くない。更に、めっき後の冷却条件についての記載が無いために、亜鉛の巨大晶成長が予想され、耐食性劣化の可能性も大である。

特公昭52-35016号公報には、錫80超～98重量%、亜鉛2～20重量%未満の組成よりなる合金被膜を有するSn-Zn系溶融メッキ被覆鋼材が開示されており、メッキ層として特定組成のSn-Zn合金について技術的説明がなされているが、本願発明の構成要件であるNi, Fe, Zn, Snを含む合金層についての記載は全くなき、かつ、亜鉛結晶の分布形態に関する記載もない。

特開昭63-66916号公報には、Cr, Al, Ti, Nb等の合金元素を添加した低炭素鋼に、Ni又はCoあるいはNi-Co合金の拡散層とSn-Zn合金メッキ被覆層を施した燃料容器用鋼板が開示されている。Sn-Zn合金のメッキ方法に関して、明細書中には、“メッキ方法及びメッキ条件等は特に規定されるものではない”と記載されているが、実際に開示されているのは電気メッキ方法である為に、その後、場合によっては合金メッキ層のピンホール部の加熱溶融処理（＝封孔処理）を行う必要がある。これに対して、本願発明では、溶融メッキ法を用いる為に、メッキ後に封孔処理する必要性が無い事は言う

までもない。また、本願発明によって初めて明らかにされた、亜鉛晶の大きさと耐食性の関係についての開示も示唆も無い。

以上説明した通り、本願発明者らは、Sn-Zn合金めっき層中の亜鉛の形態について、亜鉛晶の大きさと耐食性との関係について詳細な検討を行い、優れた特性を有する燃料タンク用材料に要求される好ましい亜鉛晶の分布形態及びこれを実現する為のメッキ処理後の冷却条件等を明確にしたものであり、これらの先行技術には、本願発明における重要な構成要件である亜鉛晶の分布形態及びメッキ後の冷却条件等に関して何ら開示も示唆もない。

発明の開示

本発明者等は、上記問題点を解決すべく亜鉛-錫合金被覆層の組織、表面状態およびベース金属組成等、また耐食性向上のための更なる被膜条件ならびに前記亜鉛-錫合金被覆層の最適製造条件について種々検討した結果、本発明による構成をとることによって燃料タンク用材料として最適な性能を満足することを発見した。

特に、本発明者等が注目したのは亜鉛-錫合金層中の亜鉛の形態について亜鉛晶の大きさと腐食との関係が明らかになった。すなわち、亜鉛晶の大きさが大きいと亜鉛晶が優先的に腐食しやすくなり、めっき層が局部的に腐食してめっき層の貫通までの寿命が短くなる。また、加工した場合には大きな亜鉛晶はクラックの伝播の経路となりクラックがめっき層を伝播しめっき剝離を生じたり、腐食の鋼までの進行を早める。このため亜鉛晶の析出サイズと単位面積当りの個数が重要な因子であることを突き止めたものである。

また、本発明者らは、前記亜鉛-錫合金被覆層の表面状態、特に表面粗度と耐蝕性、加工性の改善および基盤となるベース金属組成によっても最適な組み合わせにおいて前記耐蝕性、加工性が著し

改善されることを見いだしたものである。

更に、亜鉛－錫合金被覆層の冷却過程で初晶として錫を主体とするスパンクルが析出するが、緩冷却では大きな結晶組織（以下、スパンクルと称す）が形成される為に、発達した針状結晶の亜鉛を主体に腐食環境中で急速に溶解されると共に、この針状結晶を起点にクラックが発生しやすくなる。一方、極度の急速冷却を行うとスパンクルが微細化する為に、大きな歪を結晶中に内蔵して、耐食性と加工性に影響を及ぼす事が予想される。しかしながら、通常、燃料タンクとして加工される過程において、塗装焼き付け等の熱が加えられ、歪の解放が期待される為、実用的には問題ない。そこで、本発明者らは、前記亜鉛－錫合金被覆層の最適製造条件に併せ、最適サイズのスパンクルをも見いだしたものである。

加えて、前記亜鉛－錫合金被覆層上に更に耐蝕性を向上させるための追加的被覆処理をも見いだしたものである。

また、本発明者等は、上記亜鉛－錫合金被覆層を得るための最適製造条件をも見い出したものである。

本発明の第一の目的は、鋼板表面にニッケル、鉄、亜鉛、錫の1種以上を含む合金層が片面当たり $2\mu\text{m}$ 以下であり、更にその上に錫：40～99重量%、残部亜鉛および不可避免の不純物からなり、その中に含まれる亜鉛晶の長径が $250\mu\text{m}$ 以上のものが20個以下/ 0.25mm^2 であり、かつ片面当たり厚み $2\sim 50\mu\text{m}$ の錫－亜鉛合金めっき層がある燃料タンク用防錆鋼板を提供する。

本発明の第二の目的は、前記錫－亜鉛合金めっき層の表面粗度Ra（中心線平均粗さ）が $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ である燃料タンク用防錆鋼板を提供する。

本発明の第三の目的は、前記錫－亜鉛合金めっき層を施すベース金属の組成が、重量%で、 $\text{C} \leq 0.1\%$ 、 $\text{Si} \leq 0.1\%$ 、 $0.05\% \leq \text{Mn} \leq$

BAD ORIGINAL

1.2%、 $P \leq 0.04\%$ 、 $S \leq 0.04\%$ 、 $Al \leq 0.1\%$ で、Ti、Nbの1種以上を(C+N)含有量の原子当量以上1.0%以下含有し、残部Feおよび不可避的不純物からなる鋼であり、更に、前記組成に加えてB： $0.0002 \sim 0.0030\%$ 、Cr： $0.2 \sim 6\%$ の少なくとも1種以上を添加した鋼である燃料タンク用防錆鋼板を提供する。

更に、本発明は前記錫-亜鉛合金めっき層の外側にクロム換算量で片面当たり $0.2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ のクロメート処理被膜および/または有機樹脂の主体がアクリル、ポリエステル、エポキシ樹脂よりなるクロム、シリコン、リン、マンガンの1種以上を含む付着量 $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の有機-無機複合被膜を有する燃料タンク用防錆鋼板を提供する。

更に、本発明は、上記錫-亜鉛合金めっき層を得るための方法として、

(1) 焼鈍済の鋼板を脱脂、酸洗した後、ニッケルまたはニッケル-鉄系プレめっきをニッケル含有量で片面あたり $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 行い、塩酸を含有した塩素換算量で2~45重量%のフラックスを塗布し、錫：40~99重量%残部亜鉛および不可避的不純物からなる浴で(融点+20℃)~(融点+300℃)の浴温で15秒未満浸漬し、めっきすることを特徴とする亜鉛-錫合金めっき鋼板の製造法。また本材料をさらに付着量の調整とともに冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で冷却すること。

(2) 焼鈍済の鋼板にニッケルまたはニッケル-鉄系プレめっきをニッケル含有量で片面あたり $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 行い、無酸化炉最高板温 $350 \sim 650^\circ\text{C}$ 、空気比 $0.85 \sim 1.30$ 、還元炉最高板温 $600 \sim 770^\circ\text{C}$ 、無酸化炉滞炉時間/還元炉滞炉時間の比率が $1 \sim 1/3$ 、還元炉出口露点 -20°C 以下のめっき前処理を行い、めっき直前の板温をほぼ浴温に調整した後、錫：40~99重量%残部亜鉛および不可

避的不純物からなる浴で、（融点+20℃）～（融点+ 300℃）の浴温で浴中に6秒未満浸漬しめっきを行い、冷却速度10℃／秒以上の冷却速度で冷却すること。

（3）冷延済の鋼板を無酸化炉最高板温 450～750℃、空気比0.85～1.30、還元炉最高板温 680～850℃、無酸化炉滯炉時間／還元炉滯炉時間の比率が1～1／3、還元炉出口露点-25℃以下のめっき前処理を行い、めっき直前の板温をほぼ浴温に調整した後、錫：40～99重量％残部亜鉛および不可避的不純物からなる浴で、（融点+20℃）～（融点+ 300℃）の浴温で浴中に6秒未満浸漬しめっきを行い、冷却速度10℃／秒以上の冷却速度で冷却する亜鉛-錫合金めっき鋼板の製造法を提供することを目的とするものである。

図面の簡単な説明

図1（a）は、従来の亜鉛-錫合金被覆層で見られる巨大亜鉛晶の析出サイズの組織写真で、図1（b）は本発明により得られた亜鉛-錫合金被覆層の適正サイズの亜鉛晶の析出サイズの組織写真である。

図2は、塩水噴霧試験（SST 500時間後の錫-亜鉛めっき鋼板の赤錆発生率）における錫-亜鉛めっき材の亜鉛晶の長径（ μm ）の関係を示した図である。

発明を実施するための最良な形態

本発明は、前述したように錫-亜鉛合金めっき層において適切な範囲の亜鉛晶の析出サイズと単位面積当たりの個数と腐食との関係を明らかにしたものであり、以下に詳細に説明する。

図1に亜鉛晶の析出サイズに関する組織写真を示した。図1（a）は、従来の亜鉛-錫合金被覆層で見られる巨大亜鉛晶で、その析出サイズは数百 μm に達し、前述したように巨大な亜鉛晶が優先的

に腐食し、クラックの伝播を引き起こす。一方、図1(b)は、本発明で耐腐食性が著しく改善された際の亜鉛晶の析出サイズが単位面積当たりに或る特定サイズの亜鉛晶が存在した場合を示すものである。この単位面積当たりに或る特定サイズの亜鉛晶と耐蝕性との関係について図2を以て説明する。図2は、塩水噴霧試験(SST 500時間後の錫-亜鉛めっき鋼板の赤錆発生率)における錫-亜鉛めっき材の亜鉛晶の長径(μm)の関係を示したものである。図2から明らかなように、亜鉛晶の個数が20~210個/ 0.25mm^2 の範囲内で亜鉛晶長径が $250\mu\text{m}$ を越えると急激に赤錆発生率が増加し、従来のような巨大亜鉛晶の場合には非常に高い頻度で赤錆発生が起こっている。一方、この範囲以外の場合には赤錆発生率は40%以下と極めて低い頻度でしか発生していない。このように、錫-亜鉛合金めっき層においては、単位面積当たりに適切なサイズの亜鉛晶があることが重要である。その亜鉛晶の析出は、長径が $250\mu\text{m}$ 以上のものが20個以下/ 0.25mm^2 であることが必須の要件であることが判明した。

上記知見を元に錫-亜鉛合金めっき層を得るための最適条件を見出した。

使用されるめっき原板は鑄片から熱間圧延、酸洗、冷間圧延等の熱処理、圧延等を行った焼鈍済の鋼板、または圧延材を被めっき材として使用し、圧延油の除去等の前処理を行った後、めっきを行う。

鋼近傍の合金組織については、溶融めっき、あるいは電気めっき後、加熱して封孔処理等を行うと鋼との界面に鋼成分-めっき成分を含む組織を生ずる。本組織を以後、合金層と称する。本合金層にはニッケル、鉄、亜鉛、錫の1種以上を含んでいるかこれらの組織はガソリン等の燃料に対しては腐食は進行しにくく、合金層の厚み



が厚い方が長期耐蝕性を確保する点で有利である。しかしながら自動車下部の複雑な形状に適した厳しい加工性を確保する点からは、本組織の硬度は高いため加工時に合金層にクラックを生じる。更に、合金層厚みがある厚みよりも厚い場合、合金層上部のめっき層にクラックが伝播しめっき層中に割れを生ずることとなり、めっき剝離やめっき層のダメージによる耐蝕性劣化が懸念される。従って本合金層厚みを $2\mu\text{m}$ 以下とした。ただし、鋼成分等との組み合わせにより、具体的適用部位が予想されるものについては、合金層厚み $1.5\mu\text{m}$ 以下が好ましい場合がある。

めっき層については、錫、亜鉛を含む組成からなりガソリン等の燃料に対するタンク内面耐蝕性や融雪塩散布地域走行時に生ずる塩害環境に対する外面耐蝕性の確保、さらには自動車下部の構造に合わせて加工できる加工性の確保、燃料パイプ等の部品の接合に必要なハンダ性の確保等が必要である。めっき層中の錫含有量が40%より少ない場合、タンク内面耐蝕性が大幅に低下しめっき層の溶解速度が大きくなると共に塩害環境におけるめっき層の溶解速度も大きくなり耐蝕性が大幅に低下する。また亜鉛含有量が多くなることによってめっき層の加工性も低下する。さらに亜鉛含有量が多くなってハンダ性が大幅に低下する。めっき層中錫含有量が99%より多くなると特に性能が低下するわけではないが塩害環境におけるめっき層による犠牲防食効果が小さくなり、疵等が入った場合、素地から鉄錆を生じやすい。従ってめっき層組成として錫：40～99重量%、残部亜鉛および不可避免の不純物からなるとした。ただし、鋼成分等との組み合わせにより、具体的適用部位が限定される場合、例えば厳しい加工性が要求されるような場合には、錫含有量を増加させる必要があり、錫：80～99重量%が好ましい組成範囲となることもある。



めっき層の厚みは耐蝕性に影響するが、あまり薄すぎると燃料タンク材として長期使用に対し、比較的短時間で素地まで腐食が進行しやすいと共にめっき時に生じた微小ピンホールが被覆されず露出するためめっき厚みより推定した寿命よりもさらに早く素地腐食が起る。めっき厚みが厚すぎると耐蝕性は十分に確保されるが性能過剰となる。なおハンダ性は付着量にも依存し付着量が極めて少ない場合、下地の影響をうけやすくなりハンダ性も低下する。従ってめっき厚みは片面当たり $4 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。ただし、表面潤滑性や加工方法に留意して加工におけるめっき損傷を最小限にするように考慮すれば、めっき厚み $2 \mu\text{m}$ でも十分に耐蝕性を確保できる。したがって、めっき厚みは片面あたり $2 \sim 50 \mu\text{m}$ とした。

次に、粗度は表面潤滑性に関連し、摩擦係数や油の保持性に大きな影響を及ぼす。実タンクプレス時の鋼板には少なくとも製品出荷時の防錆油が塗布されており油の保持性が重要となる。粗度 R_a は大きい程、油の保持性は良くなるが余り多すぎると効果が飽和すると共に、加工後に局部的にめっき厚みが不均一となり耐蝕性等にかえて悪影響を与える。従って上限を $R_a \ 3.0 \mu\text{m}$ とした。一方、 $0.2 \mu\text{m}$ 未満の場合、本めっき組成では油保持性が大幅に低下し表面潤滑性が悪化する。従って、以上を考慮して粗度 $R_a \ 0.2 \sim 3.0 \mu\text{m}$ とした。

尚、加工性を摩擦係数で見ると、めっき層組成、耐蝕性等の諸性能向上のための後処理、塗油を含む表面皮膜の種類、表面凹凸が影響し、摩擦係数によってはめっき層に割れを生じたり、めっき層にクラックを生じめっき層の損耗が大きくなり耐蝕性に影響するような問題を生ずる。このことを考慮し亜鉛-錫系の本組成域では動摩擦係数は塗油後、 0.3 以下が望ましい。

更に、本発明者らは鉛が含まれていない（不可避免的不純物は除く）



）燃料タンク防錆鋼板を提供することを目的に、鋼成分、被覆層組織、構成等を種々検討したところ本構成の材料が燃料タンク材料として必要な性能を満たすことを知見したものである。

（１）重量％で $C \leq 0.1\%$ 、 $Si \leq 0.1\%$ 、 $0.05\% \leq Mn \leq 1.2\%$ 、 $P \leq 0.04\%$ 、 $Al \leq 0.1\%$ を含む鋼であるか、または（２）重量％で $C \leq 0.1\%$ 、 $Si \leq 0.1\%$ 、 $0.05\% \leq Mn \leq 1.2\%$ 、 $P \leq 0.04\%$ 、 $Al \leq 0.1\%$ 更に Ti 、 Nb の１種以上を $(C+N)$ 含有量の原子当量以上含有し、上限を 1.0% 以下、 B を $0.0002 \sim 0.0030\%$ の１種又は２種を含有する鋼に Ni 、 Fe 、 Zn 、 Sn の１種以上を含む合金層が片面当たり厚み $1.5 \mu m$ 以下ありその上に錫： $40 \sim 99$ 重量％、残部亜鉛および不可避的不純物からなり、その中に含まれる亜鉛晶の長径が $250 \mu m$ 以上のものが表面から見て 20 個以下 $/0.25 mm^2$ であり、片面当たりの厚みが $2 \sim 50 \mu m$ の錫－亜鉛合金めっき層がある燃料タンク用防錆鋼板。

（３）重量％で $C \leq 0.08\%$ 、 $Si \leq 0.1\%$ 、 $0.05\% \leq Mn \leq 1.5\%$ 、 $P \leq 0.035\%$ 、 $Al \leq 0.1\%$ 、 $0.2 \leq Cr \leq 6\%$ を含む鋼であるか、または（４）重量％で $C \leq 0.08\%$ 、 $Si \leq 0.1\%$ 、 $0.05\% \leq Mn \leq 1.5\%$ 、 $P \leq 0.035\%$ 、 $Al \leq 0.1\%$ 、 $0.2 \leq Cr \leq 6\%$ 、更に B を $0.0002 \sim 0.0030\%$ 、 Ti 、 Nb の１種以上を $(C+N)$ 含有量の原子量以上を含有し上限を 1.0% 、の１種又は２種を含有する鋼に、ニッケル、鉄、クロム、亜鉛、錫の１種以上を含む合金層が片面当たり厚み $1.5 \mu m$ 以下あり、その上に錫： $40 \sim 99$ 重量％、残部亜鉛および不可避的不純物からなり、その中に含まれる亜鉛晶の長径が $250 \mu m$ 以上のものが表面から見て 20 個以下 $/0.25 mm^2$ であり、片面当たりの厚みが $2 \sim 50 \mu m$ の錫－亜鉛合金めっき層があることを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

鋼成分については、燃料タンクの複雑な形状に加工できる成分系

であることと、錫－めっき層界面の合金成分層の厚みを極力薄くめっき剝離を防止できること、燃料タンク内部環境および外部環境における腐食の進展を抑制する成分系である必要がある。以下にその詳細を説明する。

Cは強度確保の点からある程度の含有量は必要である。しかし本めっき浴成分では加工性および耐蝕性を低下させる元素であるが、鋼－めっき層界面反応を抑制する元素として働くため加工時のめっき密着性を確保する点では有利である。以上を考慮してC含有量は重量%で $C \leq 0.1\%$ とした。

Siは鋼表面酸化皮膜を安定化させるため、本めっき浴成分ではめっき浴へ浸漬時残存しやすくめっき反応を阻害し、耐蝕性に影響するピンホール（不めっき部分）を多量に生成しやすい。また強度確保の点からある程度の含有は必要であるが、強度強化元素であるため含有量を調整する必要がある。また本めっき浴成分では鋼－めっき層界面反応を抑制する元素として働くため加工時のめっき密着性を確保する点では有利となる。以上を考慮してSi含有量は重量%で $Si \leq 0.1\%$ とした。

Mnは強度確保の点からある程度の含有量は必要であるが、強度強化元素なため加工性を低下させる傾向にあり含有量を制限する必要がある。また本めっき浴では反応性を向上させる方向にあり、鋼－めっき層界面反応も促進させる方向にあり界面反応を調整する上で含有量を調整する必要がある。以上を考慮してMn含有量は重量%で $0.05\% \leq Mn \leq 1.2\%$ とした。

Pは本めっき浴で反応を抑制させる効果があり鋼－めっき層界面反応を抑制させるのに必要な成分である。含有量が多すぎるとピンホールが多量に発生するため、以上を考慮して重量%で $P \leq 0.04\%$ とした。

Alは本めっき浴で反応を抑制させる効果があり鋼-めっき層界面反応を抑制させるのに必要な成分である。但し多すぎるとめっき性を大幅に低下させるためにピンホールが発生しやすく含有量の上限を制限する必要がある。従って上限を重量%で 0.1%とした。

Nb, TiはC, Nを固定して鋼板に加工性を付与するために必要な元素で(C+N)の原子当量以上含有することによってC, Nを固定可能である。また 1.0%を越えると効果は飽和すると共に本めっき浴では鋼-めっき層界面反応も促進させる方向にあり界面反応を調整する上でも含有量を調整する必要がある。以上考慮してTi, NbについてはTi, Nbの1種以上を(C+N)含有量の原子当量以上含有し上限を重量%で 1.0%とした。

Bは結晶粒界に析出して粒界の強度を高め、2次加工割れを防止して加工性を向上させるのに必要である。多すぎるとその効果が飽和し、かつ熱間強度が高くなりすぎ熱間圧延性が低下し好ましくない。従って含有量は重量%で0.0002~0.0030%とした。

Crは強度を高め加工性を低下させめっき性を低下させる傾向にあるが、鋼の耐蝕性を大幅に向上させる効果がある。また本めっき層組成に対しては比較的微量のCr添加範囲に対しても犠牲防食効果が得られ、従来の普通鋼に対してよりも耐蝕性向上効果が大きい。従って加工性、めっき性、耐蝕性を考慮して含有量を調整することが必要で、Cr含有量は重量%で $0.2 \leq \text{Cr} \leq 6\%$ とした。

次に、本発明者らは、鉛を含まない(不可避的不純物は除く)燃料タンク用防錆鋼板を提供することを目的に、めっき組成・皮膜構造・構成等を種々検討し40重量%~99重量%の錫を含む錫-亜鉛合金めっき鋼板において、 $2.0\mu\text{m}$ 以下の厚みの合金層を介して、最表面におけるスパンゲルの長径寸法が20.0mm以下のめっき組織を有する加工性・耐食性に優れた燃料タンク用防錆鋼板を開発した。

一般的には小さな結晶組織（結晶組織を以下スパンゲルと称す）は、極度の急速冷却を行った場合に出現するが、大きな歪を組織中に内蔵するため耐食性と加工性の劣る可能性が予想される。一方、めっき後緩やかに冷却すると、錫主体の大きなスパンゲルが形成され、熱歪の問題はなくなるが、加工時に、大きな結晶がクラック発生 の 起 点 となるため好ましくない。

このような理由から、本発明では更にスパンゲルの大きさをも規定するものである。

スパンゲルの大きさは、結晶の長径長さにより定義することができる。通常、丸いスパンゲルが形成されることが多いが、必ずしも結晶の長径長さと短径長さは等しくないため、本発明では結晶の長径長さにより定義することとした。

そこで、本発明では、更に、耐食性・加工性の観点より、めっき後のスパンゲルとして、好ましくは結晶の長径長さが20mm以下、更に好ましくは10mm以下のスパンゲルとすることが望まれる。結晶の長径長さが20mm以上の粗大結晶では、前述せるごとく加工時のクラック発生 の 起 点 となるため好ましくない。

結晶の長径長さが 1.0mm以下の微細結晶は大きな熱歪を組織中に内蔵するため心配されるが、通常燃料タンクとして加工される過程にて塗装焼付け等の熱が加えられ、歪の開放が期待されるため実用的には問題ない。

さらにめっき層の上にクロメート処理皮膜を有する。この処理皮膜は本組成のめっき層とは非常に馴染みが良く、微小ピンホール等の欠陥部を被覆したり、めっき層を溶解させピンホールを修復する効果があり耐蝕性を大幅に向上させる。従って耐蝕性を向上させる下限値としてクロム換算量で $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ とした。また、本処理付着量の上限値は、耐食性や抵抗溶接性を考慮すると高めの方が好ま

しく、その上限値をクロム換算量で 100 mg/m^2 とした。付着量 100 mg/m^2 以上では効果が飽和し、また着色して外観の低下を招く。ただし、はんだ接合を使用する場合には、付着量が多くなるとはんだ性を低下させるため、クロム換算量で 25 mg/m^2 以下が望ましい。

また、本発明は上記クロメート処理皮膜に替えてSn基合金めっき層の表面に付着量 $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の有機-無機複合皮膜を有する加工性・耐食性・溶接性に優れた燃料タンク用防錆鋼板を開発した。

前述のSn基合金めっき層が重量%で、Zn：20%以下、Cr：5%以下、Mn：5%以下、Ti：5%以下、Al：5%以下、Cd：5%以下、Mg：5%以下の1種または2種以上を合計で20%以下含有し、残部がSnおよび不可避免的不純物であってもよい。

上述の有機-無機複合皮膜が、クロム、シリコン、リン、マンガンの各化合物の1種または2種以上を合計で20重量%以上含有するか、または有機-無機複合皮膜の有機樹脂がアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系の1種または2種以上であってもよい。

本発明では、最表層の皮膜が耐食性・溶接性・ハンダ性・ろう付け性を左右する重要な役割を有する。したがって、これらの諸性能をさらに向上させることが重要である。

スポット溶接・シーム溶接は、銅基合金を電極として使用する電気抵抗溶接であり、本発明のめっき金属である錫基合金は、溶接時の熱により電極の銅基合金と反応しやすく、電極寿命を劣化させることが問題視される。この問題を解決できれば、本発明のめっき鋼板は、タンク材料として、優れた加工性・耐食性・溶接性を兼備した材料とみなすことができる。

本発明では、前述した金属めっき上に、クロム、シリコン、リン

、マンガンの1種以上を含む付着量 $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の有機-無機複合皮膜を存在させることにより、スポット溶接・シーム溶接性の改善をはかるものである。

有機樹脂皮膜としては、金属との密着性に優れるアクリル系、ポリエステル系、エポキシ系樹脂が望ましいベース樹脂として使用される。これらの樹脂は、溶剤型あるいは水溶性として、クロム、シリコン、リン、マンガンの1種又は2種以上の化合物を含む有機-無機複合樹脂として使用される。

クロム化合物としては、クロム酸あるいはクロム酸塩として、防錆作用を向上させるために添加される。シリコン化合物としては、酸化物・フッ化物として皮膜特性向上のために添加される。リン化合物は、有機・無機のリン酸あるいはリン酸化合物として、皮膜の密着性・耐食性・溶接性向上のため添加される。マンガン化合物はクロム化合物と同様に、防錆作用の向上を主目的に添加される。

これらの化合物と樹脂との混合比率は、特に限定するものではないが、溶接性の改善を主眼とする場合、有機樹脂の混合比率を80%以下（重量比にて）、好ましくは50%以下とするほうが良い。

付着量としては、トータル重量で $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲、更に望ましくは $0.02 \sim 0.50 \text{ g/m}^2$ の範囲が良好である。下限値 0.01 g/m^2 は、耐食性・溶接性の改善が認められる限界であり、上限値 2.0 g/m^2 は、溶接時に局所的な異常発熱によるスパッター発生の限界である。

次に、本発明の目的とする亜鉛-錫系合金めっき層を得るための製造条件について述べる。溶融めっきの製造法には、大きく分けてフラックスめっき法と焼鈍によるめっき法があり、焼鈍によるめっき法はさらに酸化/還元法と全還元法に分類される。いずれの方法もめっき前の表面を活性にするために本発明の合金めっき系に適用



可能である。ここでは、以下にフラックス法と酸化／還元法について詳細に述べる。本発明による製造方法は先ず、焼鈍済の鋼板に、ニッケルまたはニッケル－鉄系プレめっきをニッケル含有量で片面当たり $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 行い、塩酸を含有した塩素換算量で $2 \sim 45\text{wt}\%$ のフラックスを塗布し、錫： $40 \sim 99\text{wt}\%$ 残部亜鉛および不可避的不純物からなる浴で、（融点 $+20^\circ\text{C}$ ） \sim （融点 $+300^\circ\text{C}$ ）の浴温で浴中に15秒未満浸漬しめっきすることであり、更に冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で冷却することを特徴とする亜鉛－錫合金めっき鋼板の製造法である。

また、焼鈍済の鋼板にニッケル又はニッケル－鉄系プレめっきをニッケル含有量で片面当たり $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 行い、無酸化炉での最高板温 $350 \sim 650^\circ\text{C}$ 、空気比 $0.85 \sim 1.30$ 、還元炉での最高板温 $600 \sim 770^\circ\text{C}$ 、無酸化炉滞炉時間／還元炉滞炉時間の比率が $1 \sim 1/3$ 、還元炉出口露点を -20°C 以下のめっき前処理を行い、めっき直前の板温をほぼめっき浴温に調整した後、錫： $40 \sim 99\text{重量}\%$ 残部亜鉛および不可避的不純物からなるめっき浴で、前記めっき浴金属の（融点 $+20^\circ\text{C}$ ） \sim （融点 $+300^\circ\text{C}$ ）の浴温で浴中に6秒未満浸漬しめっきを行い、冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で、冷却する亜鉛－錫合金めっき鋼板の製造法であり、または、冷延済の鋼板を、無酸化炉での最高板温 $450 \sim 750^\circ\text{C}$ 、空気比 $0.85 \sim 1.30$ 、還元炉での最高板温 $680 \sim 850^\circ\text{C}$ 、無酸化炉滞炉時間／還元炉滞炉時間の比率が $1 \sim 1/3$ 、還元炉出口露点 -25°C 以下のめっき前処理を行いめっき直前の板温をほぼめっき浴温に調整した後、錫： $40 \sim 99\text{重量}\%$ 残部亜鉛および不可避的不純物からなるめっき浴で、前記めっき金属の（融点 $+20^\circ\text{C}$ ） \sim （融点 $+300^\circ\text{C}$ ）の浴温で浴中に6秒未満浸漬してめっきを行い、冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で、冷却する亜鉛－錫合金めっき鋼板の製造法にある。



亜鉛－錫めっきでは錫中の亜鉛含有量が増加することによって濡れ性が低下し、特に亜鉛が 8.8重量%の共晶点近傍では濡れにくい為、亜鉛－錫合金めっき浴と鋼板の濡れ性を向上させる必要がある。濡れ性を向上させるためには浴温を高めること、通板速度を遅くすること、鋼板表面を活性にする前処理をすることが挙げられる。この中では鋼板表面を活性化するための前処理が特に重要である。

前処理法としてプレめっき及びフラックス種類、条件が影響する。プレめっきでは、ニッケルまたはニッケル－鉄系が亜鉛－錫合金めっき浴との組み合わせにおいて濡れ性効果が極めて大きい。ただし、フラックスの種類、条件等を制御すれば、プレめっきがなくともめっきは可能である。付着量はニッケル含有量で 0.1 g/m^2 未満では被覆性が十分でないために濡れ性向上効果が小さい。 3.0 g/m^2 を越えて付着と濡れ性が飽和するとともに、めっき層と鋼界面に合金層が厚く生成しタンクに成形したときのめっき密着性が低下する。したがって、プレめっき量はニッケル含有量で $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ とした。

フラックスでは ZnCl_2 、 HCl 等の塩素イオンを含むフラックスが濡れ性向上に効果的であった。フラックス中の塩素換算量が 2 重量% 未満では被めっき材表面の酸化皮膜溶解性が低く濡れ性の向上効果は小さい。45重量%を超えて濃度が高いと効果が飽和すると共に使用薬品量が多くなりすぎ不経済である。この時望ましくは HCl を 0.1% 以上添加すると被めっき材表面の酸化皮膜が溶解しやすく濡れ性が更に向上する。従ってフラックス中に塩酸を含有した塩素換算量で 2～45重量%のフラックスを塗布とした。

浴温についてはかなり適正範囲が広いが濡れ性は高い方が有利である。融点 + 20°C 未満では反応性が低く、不めっきや密着性不良が発生しやすい。融点 + 300°C 超では濡れ性は飽和すると共に、め-



きが流れやすく外観不良を起こしやすい。従って浴温は（融点+20℃）～（融点+300℃）とした。

浴中浸漬時間はめっき浴と鋼とのめっき反応程度と関連し、浸漬時間が長い方が合金層が厚く生成し耐蝕性確保の点では有利であるが、加工時のめっき密着性を逆に低下させる原因となるため、燃料タンク用には極力薄くする必要がある。したがってめっき密着性を確保する程度の薄い合金層であることが望ましく、浸漬時間の上限を定め15秒未満とした。

浴成分に関しては、燃料タンク内外面耐蝕性、加工時のめっき密着性、ハンダ性、溶接性を考慮すると、亜鉛含有量が60重量%より多い場合、劣化ガソリン等燃料タンク内の耐蝕性およびハンダ性が懸念される。亜鉛含有量が1重量%未満では亜鉛含有量が少ないためタンク外面の耐蝕性が懸念される。従って錫：40～99重量%残部亜鉛および不可避免的不純物からなる浴とした。

冷却速度については、図1（a）の様にめっき浴中亜鉛含有量が8.8重量%より多い場合、10℃/秒未満ではめっき後の冷却過程で粗大な亜鉛晶が析出するため、加工時のめっき層の割れや粗大な亜鉛晶の優先腐食によってタンク内外面の局部的に腐食が懸念される。

さらに、冷却速度によっては錫を主体とするスパングルが成長するが、スパングル長径が20mm超では加工時のクラック発生の起点となるため、長径を20mm以下に抑える必要がある。そのためには冷却速度を10℃/秒以上にする必要がある。

また、亜鉛含有量が8.8重量%以上では、望ましくは20℃/秒以上とする。

更に、本発明においては前処理法としてのブレめっき及び操炉条件を特定する。その具体的方法として、



(1) 焼鈍済の鋼板にニッケル又はニッケル-鉄系プレめっきをニッケル含有量で片面当たり $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 行い、無酸化炉での最高板温 $350 \sim 650^\circ\text{C}$ 、空気比 $0.85 \sim 1.30$ 、還元炉での最高板温 $600 \sim 770^\circ\text{C}$ 、無酸化炉滞炉時間/還元炉滞炉時間の比率が $1 \sim 1/3$ 、還元炉出口露点を -20°C 以下のめっき前処理を行い、めっき直前の板温をほぼめっき浴温に調整した後、錫：40～99重量%残部亜鉛および不可避免的不純物からなるめっき浴で、前記めっき浴金属の（融点 $+20^\circ\text{C}$ ）～（融点 $+300^\circ\text{C}$ ）の浴温で浴中に6秒未満浸漬しめっきを行い、冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で、冷却することを特徴とする亜鉛-錫合金めっき鋼板の製造法。

(2) 冷延済の鋼板を、無酸化炉での最高板温 $450 \sim 750^\circ\text{C}$ 、空気比 $0.85 \sim 1.30$ 、還元炉での最高板温 $680 \sim 850^\circ\text{C}$ 、無酸化炉滞炉時間/還元炉滞炉時間の比率が $1 \sim 1/3$ 、還元炉出口露点 -25°C 以下のめっき前処理を行いめっき直前の板温をほぼめっき浴温に調整した後、錫：40～99重量%残部亜鉛および不可避免的不純物からなるめっき浴で、前記めっき金属の（融点 $+20^\circ\text{C}$ ）～（融点 $+300^\circ\text{C}$ ）の浴温で浴中に6秒未満浸漬してめっきを行い、冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で、冷却することを特徴とする亜鉛-錫合金めっき鋼板の製造法である。

前処理法としてプレめっきおよび操炉条件が影響する。プレめっきではニッケルまたはニッケル-鉄系が亜鉛-錫合金めっき浴との組み合わせにおいて鉄、ニッケル、錫、亜鉛を主体とする合金を容易に生成するために濡れ性向上効果が極めて大きい。付着量はニッケル含有量で 0.1 g/m^2 未満では被覆性が充分でないために濡れ性向上効果が小さい。 3.0 g/m^2 を越えて付着すると濡れ性が飽和すると共にめっき層と鋼界面に合金層が厚く生成しタンクに成形した時のめっき密着性が低下する。従ってプレめっき量はニッケル



含有量で $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ とした。

操炉条件ではプレめっき材はプレめっき金属が高温中を通過して鋼内部に多量に拡散して最表面のプレめっき量が極端に減少し、本来の目的浴との濡れ性を低下させないようにする必要がある。従って操炉条件はプレめっき金属の鋼中拡散量を抑制し亜鉛-錫系浴での反応性を確保できるように設定する必要がある。無酸化炉温度、空気比、還元炉温度、無酸化炉滞炉時間/還元炉滞炉時間の比率、露点は相互関連性が大きく、めっき浴へ進入する時のめっき原板表面状態をこれらの条件を最適設定して酸化皮膜を部分的に残存させた状態または酸化皮膜が残存していても酸化皮膜表面が活性な状態で一部酸化皮膜のない状態にし、反応性の極めて低い亜鉛-錫めっき浴で濡れ性を向上させることが必要である。

無酸化炉温度は炉中で生成する酸化膜厚み、最高到達温度に影響し、 350°C 未満では酸化膜生成厚みは薄い、最高板温度も低くなり、還元が不十分となって浴との反応性が低下する。 650°C を超える温度では最高板温度も高くなりプレめっき金属の鋼への拡散が懸念される。従って無酸化炉最高板温は $350 \sim 650^\circ\text{C}$ とした。空気比は使用空気量/理論燃焼空気量の比率で酸化皮膜の厚みおよび質に影響する。この場合クロム等が多量にはいったステンレス等の特殊鋼を考慮していないので主として無酸化炉で生成する鉄、ニッケル系酸化膜の厚みを調節することとなる。 $0.85 \sim 1.30$ の範囲では次の還元炉条件とも調和がとれて還元炉を通過後のめっき原板表面が本めっき浴との濡れ性確保に最適な状態となる。

還元炉温度は無酸化炉で生成した酸化皮膜の還元による濡れ性確保と材質確保に影響するが、焼鈍済材料を使用の為、材質は確保されているので濡れ性の確保のみが必要である。 600°C 未満では還元が不十分で酸化皮膜がかなり残存し表面が不活性で浴との反応性が

十分に確保されない。770℃を越える温度ではプレめっき金属の鋼中への拡散が起こりやすく、プレめっき金属による過大反応が懸念される。従って還元炉最高板温は600～770℃とした。

無酸化炉滞炉時間／還元炉滞炉時間の時間比率は無酸化炉で生成した酸化膜を還元炉で十分に還元できるかどうかを左右し、1／3より小さい場合、還元時間が長すぎてめっき原板表面の鉄、ニッケル系酸化物が十分に還元され表面が活性化される点では良いが、還元炉での滞炉時間が長くなりプレめっき金属の鋼中への拡散が懸念される。1より大きい場合、無酸化炉で生成した酸化皮膜が十分に還元、活性化できず濡れ性の低下が懸念される。従って無酸化炉滞炉時間／還元炉滞炉時間の比率を1／3～1とした。

還元炉内部の露点は酸化皮膜が還元できる雰囲気かどうかの点で重要であり、鉄、ニッケル系酸化物を還元可能な雰囲気に設定する必要がある。鉄、ニッケル系酸化皮膜は鉄系酸化皮膜よりも還元されやすいが、還元炉出口の露点が-20℃より高い場合、標記操炉条件と組み合わせて検討しても充分には皮膜は還元できず酸化膜が多量に残存し濡れ性が確保できない。よって還元炉出口の露点を-20℃以下とした。なお還元炉中の水素は還元には必須であるが特に大量に導入する必要はなく、還元炉出口濃度で望ましくは5～20%程度あればよい。

次に冷延板をめっき原板とする場合の操炉条件を記す。冷延板は焼鈍して加工可能な材質を確保すると共に、めっき浴での良好な濡れ性を確保しなければならない。無酸化炉温度が450℃未満では還元炉での最高到達板温も低くなり十分に再結晶せずに材質確保が懸念される。750℃を越える温度では還元炉での最高板温も高くなりすぎ、結晶粒粗大化による材質劣化や鋼中易酸化物の表面濃化による濡れ性低下が懸念される。また無酸化炉を通過中にめっき原板表

BAD ORIGINAL

面に多量の酸化皮膜が生成し濡れ性に影響を及ぼす。従って無酸化炉最高板温は 450～750 °Cとした。還元炉温度は 680°C未満では酸化皮膜がかなり残存し活性度が不足することから、浴との反応性が確保されないと共に十分に再結晶されず材質不良を引き起こす。

850°Cを越える温度では、結晶粒粗大化による材質劣化や鋼中易酸化物の表面濃化による濡れ性低下が懸念される。従って還元炉最高板温は 680～850 °Cとした。還元炉内部の露点は無酸化炉で生成した鉄系酸化物を還元できる雰囲気にすることから、還元性の良い鉄、ニッケル系酸化皮膜よりもさらに露点をさげる必要があり、還元炉出口露点を -25°C以下とした。

浴成分に関しては、燃料タンク内外面耐蝕性、加工性のめっき密着性、ハンダ性、溶接性等のガソリントankに必要な基本性能を考慮すると、亜鉛含有量が60重量%より多い場合、劣化ガソリン等の燃料タンク内の耐蝕性およびハンダ性が懸念される。亜鉛含有量が1重量%未満では亜鉛含有量が少ないためにタンク外面耐蝕性が懸念される。従って錫：40～99重量%残部亜鉛および不可避的不純物からなる浴とした。

浴温についてはかなり適正範囲が広いが濡れ性は高い方が有利である。めっき浴中金属の融点+20°C未満では反応性が低く不めっきやめっき密着性不良が発生しやすいと共に浴の流動性が低く外観不良が発生しやすい。(融点+300°C)を越える温度では濡れ性は飽和すると共に、浴内で生成する合金層が厚くなったり、めっきが流れやすく外観不良を引き起こしやすい。従ってめっき浴温はめっき浴中金属の(融点+20°C)～(融点+300°C)とした。

浴中浸漬時間はめっき浴とめっき原板とのめっき反応程度と関連する。本製造法ではめっき浴進入直前のめっき原板の表面には酸化皮膜がほとんどない状態または非常に活性な酸化皮膜がごく少量残

存し、部分的に皮膜のない状態になっていると考えられこれが錫-亜鉛との反応性に効果をもたらす。浸漬時間が長い方が合金層が厚く生成し耐蝕性確保の点では有利であるが、加工時のめっき密着性を低下させる原因となるため、燃料タンク用には極力薄くする必要がある。従ってめっき密着性を確保する程度の薄い合金層であることが望ましく、活性なめっき原板の表面状態を考慮して浸漬時間の上限を6秒未満とした。

冷却速度に関しては、めっき浴中亜鉛量が8.8重量%より多い場合、 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満ではめっき後の冷却過程で粗大な亜鉛晶が析出するために、加工時のめっき割れや粗大な亜鉛晶の優先腐食によってタンク内外面の局部腐食が懸念される。さらに冷却速度によっては錫を主体とするスパンゲルが成長するが、スパンゲル長径が20mm超では加工時のクラック発生の起点となるため、長径を20mm以下に抑える必要がある。その為には冷却速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上にする必要がある。また、亜鉛含有量が8.8重量%以上では、望ましくは $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上とする。

実施例

本発明の燃料タンク用防錆鋼板の品質特性を実施例で示す。

(実施例1)

焼鈍済の低炭素鋼を脱脂、酸洗した後、ニッケルプレめっき、鉄-ニッケルプレめっきを行うかまたはプレめっきを行わずに、フラックス法による連続溶融めっきを行い付着量を調整し、更に冷却し本材料を製造した。得られた本材料の内面耐蝕性、外面耐蝕性、ハンダ性を表1に示す。

(1) 内面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し内面耐蝕性を把握した



。その結果本発明材は素地からの腐食もなく良好であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(内面評価法)

・カップ絞り加工を行い中に燃料を封入して45℃で1カ月試験を行い、試料内面の外観および素地腐食状況を評価した。

・カップ絞り条件：ポンチ径30mmφ、ブランク径60mmφ、絞り深さ15mm

・腐食試験溶液：劣化ガソリン 100倍希釈溶液 4.5cc+蒸留水 0.5cc

(2) 外面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し外面耐蝕性を把握した。その結果本発明材は素地からの腐食もなく良好であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(外面評価法)

・カップ絞り加工を行い外面に塩水噴霧が当たるように水平に試料を設置し、1カ月試験後の外観および素地腐食状況を評価した。

・カップ絞り条件：ポンチ径30mmφ、ブランク径60mmφ、絞り深さ15mm

・塩水噴霧条件：5%塩化ナトリウム溶液、50℃

(3) ハンダ性

下記に示す試験条件を基にハンダ広がり性を把握した。その結果本発明材は現行鉛-錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果を示した。一方比較材は亜鉛含有量の多い試料等でハンダ性は良好でなかった。

(ハンダ性評価法)

・平板の試料をトルエンで脱脂した後、フラックスを少量塗った後、ハンダを一定量付け、その後も、鉛浴に一定時間浮かべ、引き上げた後広がり面積を測定した。

・試験条件：ハンダ／Pb－40% Sn（250mg）、フラックス／13% ロジン－イソプロピルアルコール、鉛浴／280℃に30秒浮かべ、その後引き上げる。



表1 (実施例1)

区 分	No	ブレめっき 有無 量 (g/m^2) ^{*1}	合金層 厚み (μm)	めっき層 中Sn量 (wt%)	めっき層中粗大 Zn晶粒数 ($\text{ヶ}/0.25\text{mm}^2$) ^{*2}	めっき 層厚み (μm)	性 能 評 価 結 果		
							内面 耐蝕性 ^{*3}	外面 耐蝕性 ^{*3}	ハンダ性 ^{*4}
本発明	1	Ni/0.2	2.00	99	0	49	◎	◎	◎
	2	Ni/2.9	0.35	90	0	43	◎	◎	◎
	3	Fe-Ni/0.3	0.90	99	0	48	◎	◎	◎
	4	Fe-Ni/2.8	0.95	41	20	7.0	◎	◎	◎
	5	なし	0.35	41	17	4.3	◎	◎	◎
比較例	6	Ni/1.1	0.55	46	36	8.8	×	△	◎
	7	なし	2.45	41	16	3.8	×	×	◎

*1: NiまたはFe-NiめっきのNi含有量(g/m^2)*2: めっき層中に含まれる長径 $250\mu\text{m}$ 以上の亜鉛晶の 0.25mm^2 表面積当たりの個数

*3: 性能評価結果 → ◎: 外観に大きな変化なし、△: 大きな外観変化あり、×: 素地からの錆あり

*4: Pb-8%Snめっき鋼板と比較して、◎: 同等またはそれ以上の広がり面積、△: 50~80%の広がり面積、

×: 50%未満の広がり面積

(実施例 2)

焼鈍済の低炭素鋼を脱脂、酸洗した後、ニッケルプレめっき、鉄-ニッケルプレめっきを行うかまたはプレめっきを行わずに、フラックス法による連続溶融めっきを行い付着量を調整し、更に冷却した後クロメート処理を行い本材料を製造した。得られた本材料の内面耐蝕性、外面耐蝕性、ハンダ性（各試験条件は実施例 1 と同様）を表 2 に示す。

(1) 内面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し内面耐蝕性を把握した。その結果本発明材では素地からの腐食もなく良好であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変色およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(2) 外面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し外面耐蝕性を把握した。その結果本発明材では素地からの腐食もなく良好であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変色およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(3) ハンダ性

下記に示す試験条件を基にハンダ広がり性を把握した。その結果、本発明材は現行鉛-錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果を示した。一方比較材は亜鉛含有量の多い試料、クロメート皮膜量の多い試料等でハンダ性は良好でなかった。

表2 (実施例2)

区 分	No	ブレめっき 有無 量 (g/m^2) *1	合金層 厚み (μm)	めっき層 中Sn量 (wt%)	めっき層中粗大 Zn晶個数 ($\text{ヶ}/0.25\text{mm}^2$) *2	めっき 層厚み (μm)	Cr換算量 (mg/mm^2)	性 能 評 価 結 果		
								内面 耐蝕性*3	外面 耐蝕性*3	ハンダ性*4
本発明	1	Ni/0.2	0.30	80	1	4.1	10.0	◎	◎	◎
	2	Ni/3.0	0.65	99	0	46	24.8	◎	◎	◎
	3	Ni/2.9	0.95	41	0	49	0.2	◎	◎	◎
	4	Fe-Ni/3.0	1.00	98	0	49	10.5	◎	◎	◎
	5	なし	0.30	99	0	4.3	0.4	◎	◎	◎
比較例	6	Ni/1.1	0.55	46	43	8.8	0.1	×	△	×
	7	なし	0.60	99	0	1.8	10.2	×	×	△

*1 : NiまたはFe-NiめっきのNi含有量(g/m^2)*2 : めっき層中に含まれる長径 $250\mu\text{m}$ 以上の亜鉛晶の 0.25mm^2 表面積当たりの個数

*3 : 性能評価結果→ ◎ : 外観に大きな変化なし、△ : 大きな外観変化あり、× : 素地からの錆あり

*4 : Pb-8%Snめっき鋼板と比較して、◎ : 同等またはそれ以上の広がり面積、△ : 50~80%の広がり面積、

× : 50%未満の広がり面積

(実施例 3)

酸洗済の熱延板や冷延板を脱脂、酸洗した後、ニッケルプレめっき、鉄-ニッケルプレめっきを行うかまたは酸洗済の熱延板や冷延板をそのまま、酸化炉または無酸化炉、還元炉等を有する炉で加熱処理を行った後、溶融めっきを行い付着量を調整して更に冷却して本材料を製造した。

得られた本材料の内面耐蝕性、外面耐蝕性、ハンダ性（各試験条件は実施例 1 と同様）を表 3 に示す。

(1) 内面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し内面耐蝕性を評価した。その結果本発明材は素地からの腐食もなく良好であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(2) 外面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し外面耐蝕性を把握した。その結果本発明材では素地からの腐食もなく良好であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変色およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(3) ハンダ性

下記に示す試験条件を基にハンダ広がり性を把握した。その結果本発明材は現行鉛-錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果を示した。一方比較材は亜鉛含有量の多い試料でハンダ性は良好でなかった。



表3 (実施例3)

区 分	No	プレめっき 有無 量 (g/m^2) *1	合金層 厚み (μm)	めっき層 中Sn量 (wt%)	めっき層中粗大 Zn晶個数 (ヶ/ 0.25mm^2) *2	めっき 層厚み (μm)	性 能 評 価 結 果		
							内面 耐蝕性*3	外面 耐蝕性*3	ハンダ性*4
本発明	1	Ni/0.2	0.40	99	0	2.3	◎	◎	◎
	2	Ni/2.9	1.90	41	20	49	◎	◎	◎
	3	Fe-Ni/2.9	1.95	99	0	48	◎	◎	◎
	4	なし	1.35	98	1	4.1	◎	◎	◎
比較例	6	Ni/0.1	0.50	35	28	3.3	×	×	△
	7	なし	2.30	41	0	4.8	×	△	◎

*1: NiまたはFe-NiめっきのNi含有量(g/m^2)*2: めっき層中に含まれる長径 $250\mu\text{m}$ 以上の亜鉛晶の 0.25mm^2 表面積当たりの個数

*3: 性能評価結果→ ◎: 外観に大きな変化なし、△: 大きな外観変化あり、×: 素地からの錆あり

*4: Pb-8%Snめっき鋼板と比較して、◎: 同等またはそれ以上の広がり面積、△: 50~80%の広がり面積、

×: 50%未満の広がり面積

(実施例 4)

酸洗済の熱延板や冷延板を脱脂、酸洗した後、ニッケルプレめっき、鉄-ニッケルプレめっきを行うかまたは酸洗済の熱延板や冷延板をそのまま、酸化炉または無酸化炉、還元炉等を有する炉で加熱処理を行った後、溶融めっきを行い付着量を調整し、更に冷却した後クロメート処理を行い本材料を製造した。その結果を表 4 に示す。

(1) 内面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し内面耐蝕性を把握した。その結果本発明材では素地からの腐食もなく良好であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変色およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(2) 外面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し外面耐蝕性を把握した。その結果本発明材では素地からの腐食もなく良好であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変色およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(3) ハンダ性

下記に示す試験条件を基にハンダ広がり性を把握した。その結果本発明材は現行鉛-錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果を示した。一方比較材は亜鉛含有量の多い試料、クロメート皮膜量の多い材料でハンダ性は良好でなかった。

表4 (実施例4)

区分	No	プレめっき 有無 (g/m^2) ^{*1}	合金層 厚み (μm)	めっき層 中Sn量 (wt%)	めっき層中粗大 Zn晶粒数 ($\text{ヶ}/0.25\text{mm}^2$) ^{*2}	めっき 層厚み (μm)	Cr換算量 (mg/mm^2)	性能評価結果		
								内面 耐蝕性 ^{*3}	外面 耐蝕性 ^{*3}	ハンダ 性 ^{*4}
本発明	1	Ni/2.9	0.35	98	0	48	24.8	◎	◎	◎
	2	Fe-Ni/0.2	2.00	41	11	48	24.6	◎	◎	◎
	3	なし	1.50	41	20	8.8	10.5	◎	◎	◎
	4	なし	0.55	80	0	2.6	0.3	◎	◎	◎
比較例	5	Ni/0.3	2.30	41	25	3.7	0.1	×	×	×
	6	Fe-Ni/2.9	1.00	42	37	4.2	0.1	×	×	×

*1: NiまたはFe-NiめっきのNi含有量(g/m^2)*2: めっき層中に含まれる長径 $250\mu\text{m}$ 以上の亜鉛晶の 0.25mm^2 表面積当たりの個数

*3: 性能評価結果→ ◎: 外観に大きな変化なし、△: 大きな外観変化あり、×: 素地からの錆あり

*4: Pb-8%Snめっき鋼板と比較して、◎: 同等またはそれ以上の広がり面積、△: 50~80%の広がり面積、

×: 50%未満の広がり面積

(実施例 5)

焼鈍済の低炭素鋼を脱脂、酸洗した後、ニッケルあるいは鉄－ニッケルプレめっきを行うかまたはプレめっきを行わずにフラックス法による連続めっきを行い浴温、ラインスピード、フラックス条件を種々調整し、さらに付着量を調整し冷却して本材料を製造した。さらに製造材の表面粗度を調圧時のロール粗度および圧下力で調整した。得られた本材料の加工特性および加工材の内面耐蝕性を表 5 に示す。

(1) 加工特性

下記に示す試験条件の基にプレス成形を行い、加工性および加工後のめっき密着性を把握した。その結果本発明は現行鉛－錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果が得られた。一方比較では合金層、めっき層の加工性や潤滑性能によっては加工時に割れたり、めっき剝離を生じた。

- ・ 平板試料に防錆油を塗油した後、加工深さを変えてクランクプレスを行い、その時の加工可能でめっき剝離のない最大加工深さを求めた。

- ・ 試験条件：ダイス肩半径／3.5mm、ダイスコーナー半径／10mm、ポンチ肩半径／3mm、ポンチサイズ／70×70mm、プレス力 110トン

- ・ めっき剝離評価：加工後のコーナー側壁外側および内側を丁寧にテーピングしめっき剝離有無を肉眼観察する。

- ・ 判定法：加工可能でめっき剝離のない限界加工深さ

- ◎ 30mm以上、△ 30mm未満～25mm以上、× 25mm未満

(2) 加工材の内面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し内面耐蝕性を把握した。その結果本発明材では素地からの腐食も無く良好な結果であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶



解した影響による変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(内面耐蝕性評価法)

・カップ絞り加工を行い、中に燃料を封入して45℃で1カ月試験を行い、試料内面側壁部の外観および素地腐食状況を評価した。但しカップ絞り時には防錆油を使用し、耐蝕性試験前に充分トルエンで脱脂した。

・カップ絞り条件：ポンチ径28.5mmφ、ブランク径60mmφ、絞り深さ22mm

・腐食試験溶液：劣化ガソリン10倍希釈溶液 6.3cc + 蒸留水 0.7cc

・判定法：

◎外観に大きな変化なし、△大きな外観変化あり、×素地からの錆あり

表5 (実施例5)

区 分	No	ブシめっき 有無 (g/m^2) ^{*1}	合金層 厚み (μm)	めっき 層厚み (μm)	めっき層中粗大 Zn晶個数 ($\text{ヶ}/0.25\text{mm}^2$) ^{*2}	粗 度 Ra	塗油量 多、少	性 能 評 価 結 果	
								加工特性	加工材の内面耐蝕性
本発明	1	Ni/0.1	0.55	2.2	0	0.2	少	◎	◎
	2	Ni-Fe/2.3	1.35	2.8	2	0.5	多	◎	◎
	3	なし	0.40	24.5	18	3.0	少	◎	◎
	4	なし	0.95	22.5	0	0.2	多	◎	◎
比較例	5	Ni/2.4	1.80	35.0	2	0.1	少	×	×
	6	Fe-Ni/1.0	1.00	19.5	21	0.1	多	×	×

*1: NiまたはFe-NiめっきのNi含有量(g/m^2)*2: めっき層中に含まれる長径 $250\mu\text{m}$ 以上の亜鉛晶の 0.25mm^2 表面積当たりの個数

(実施例 6)

酸洗済の低炭素鋼を脱脂、酸洗した後、ニッケルあるいは鉄－ニッケルプレめっきを行うかまたは酸洗済の熱延板、冷延板をそのまま酸化炉または無酸化炉、還元炉等を有する炉で加熱処理を行った後、溶融めっきを行い付着量を調整し、さらに冷却した後、調圧時のロール粗度および圧下率で表面粗さを調整し、更にクロメート処理を行い本材料を製造した。得られた本材料の加工特性及び加工材の内面耐蝕性を表 6 に示す。各試験条件は実施例 5 と同様である。

(1) 加工特性

下記に示す試験条件の基にプレス成形を行い、加工性および加工後のめっき密着性を把握した。その結果本発明は現行鉛－錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果が得られた。一方比較では合金層、めっき層の加工性や潤滑性能によっては加工時に割れたり、めっき剥離を生じた。

(2) 加工材の内面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し内面耐蝕性を把握した。その結果本発明では素地からの腐食も無く良好な結果であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による変色があり耐蝕性が良好でなかった。

表6 (実施例6)

区 分	No	プレめっき 有無 量 (g/m ²) *1	合金層 厚み (μm)	めっき 層厚み (μm)	めっき層中粗大 Zn晶個数 (ヶ/0.25mm ²)*2	粗 度 Ra	Cr換算量 (mg/m ²)	塗油量 多、少	性 能 評 価 結 果	
									加工特性	加工材の 内面耐蝕性
本発明	1	Ni/0.1	0.75	3.1	1	0.2	24.8	少	◎	◎
	2	Ni-Fe/2.3	0.95	5.5	0	3.0	24.6	多	◎	◎
	3	なし	1.40	2.1	0	0.3	10.5	少	◎	◎
	4	なし	1.45	4.9	20	0.4	0.3	多	◎	◎
比較例	5	Ni/2.4	0.55	35.0	19	0.1	0.1	少	×	×
	6	Fe-Ni/1.0	1.95	2.3	38	0.1	0.1	多	×	×

*1 : NiまたはFe-NiめっきのNi含有量(g/m²)*2 : めっき層中に含まれる長径 250 μm 以上の亜鉛晶の 0.25mm²表面積当たりの個数

(実施例 7)

焼鈍済の表 7 に示す鋼を脱脂、酸洗した後、ニッケルプレめっき、鉄-ニッケルプレめっきを行うかまたはプレめっきを行わずに、フラックス法による連続溶融めっきを行い付着量を調整し、さらに冷却し本材料を作成した。更に、一部の材料にはクロメート処理を行った。

得られた本材料の内面耐蝕性、外面耐蝕性、ハンダ性、加工性を表 7 に示す。

(1) 内面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し内面耐蝕性を把握した。その結果本発明材は素地からの腐食もなく良好であった。一方、比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(内面評価法)

- ・カップ絞り加工を行い中に燃料を封入して 45℃ で 1 カ月試験を行い、試験内面の外観および素地腐食状況を評価した。
- ・カップ絞り条件：ポンチ径 28.5mm ϕ 、ブランク径 60mm ϕ 、絞り深さ 18mm
- ・腐食試験溶液：劣化ガソリン 100 倍希釈溶液 4.5cc + 蒸留水 0.5 cc

(2) 外面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し外面耐蝕性を把握した。その結果本発明材は素地からの腐食もなく良好であった。一方、比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(外面評価法)

- ・カップ絞り加工を行い中に外面に塩水噴霧かあたるように水平に



試料を設置し1カ月後の外観および素地腐食状況を評価した。

- ・カップ絞り条件：ポンチ径28.5mmφ、ブランク径60mmφ、絞り深さ18mm

- ・塩水噴霧条件：5%塩化ナトリウム溶液、50℃

(3) ハンダ性

下記に示す試験条件を基にハンダ広がり性を把握した。その結果本発明は現行鉛－錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果を示した。一方比較材は亜鉛含有量の多い材料等でハンダ性は良好でなかった。

(ハンダ性評価法)

- ・平板の試料をトルエンで脱脂した後、フラックスを少量塗った後、ハンダを一定量付け、その後、鉛浴に一定時間浮かべ、引き上げた後の広がり面積を測定した。

- ・試験条件：ハンダ／鉛－40%錫(250mg)、フラックス／13%ロジーンイソプロピルアルコール、鉛浴／280℃に30秒浮かべ、その後引き上げる。

(4) プレス成形性

下記に示す試験条件を基にプレス成形を行い、加工性および加工後のめっき密着性を把握した。その結果本発明は現行鉛－錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果を示した。一方比較材は鋼成分系、合金層、めっき層の厚み、めっき組成によっては加工時に割れたり、めっき剥離を生じた。

(プレス加工性)

- ・平板の試料に潤滑油を塗布した後、ブランク径を種々変えて絞り込みを行い、そのときの絞り込み可能でめっき剥離のない最大直径を求めた。

- ・試験条件：



- ・ プレス条件：ポンチ径25mm、鍛押さえ力 500kg
- ・ めっき剥離：加工後の側面外壁をテーピングしてめっき剥離有無を肉眼観察する

表 1 (続)

No.	鋼の成分組成 (wt%)											ブレめっき 有無・量 (g/m ²) ¹⁾	合金層 厚み (μm)	めっき層 中Sn量 (wt%)	めっき層中粗 大晶粒数 (ヶ/0.25mm ²) ²⁾	めっき 厚 (μm)	Cr換算量 (mg/m ²)	内面 耐蝕 性 ³⁾	外面 耐蝕 性 ³⁾	ハン ダ性 ⁴⁾	プレス 成形性 ⁵⁾
	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	Nb	B	N											
1	0.05	0.05	0.11	0.008	0.015	—	0.035	—	0.0026	0.0040	Ni/0.1	0.55	98	0	50	—	◎	◎	◎	◎	
2	0.078	0.09	1.03	0.025	0.025	—	0.080	—	—	0.0059	Fe-Ni/2.9	1.00	99	0	4.5	—	◎	◎	◎	◎	
3	0.051	0.098	0.27	0.017	0.017	—	0.053	—	—	0.0053	Fe-Ni/1.0	1.50	71	20	4.1	—	◎	◎	◎	◎	
4	0.051	0.098	0.27	0.017	0.017	—	0.053	—	—	0.0053	なし	0.80	72	3	49	—	◎	◎	◎	◎	
5	0.011	0.090	0.21	0.022	0.022	0.085	0.038	—	0.0008	0.0053	Ni/2.9	0.90	81	15	50	—	◎	◎	◎	◎	
6	0.001	0.015	1.16	0.013	0.013	—	0.093	0.011	0.0003	0.0038	Fe-Ni/0.1	1.00	72	4	48	9.0	◎	◎	◎	◎	
7	0.019	0.023	0.19	0.018	0.018	0.015	0.018	0.011	—	0.0023	なし	1.45	70	2	48	—	◎	◎	◎	◎	
8	0.02	0.024	0.56	0.025	0.025	—	0.073	—	—	—	Ni/0.1	0.95	93	0	3.2	—	×	×	△	×	
9	0.02	0.024	0.96	0.021	0.021	0.025	0.031	—	—	—	Fe-Ni/2.9	0.30	60	31	48	—	△	△	◎	×	
10	0.011	0.014	0.15	0.025	0.025	0.072	0.092	0.006	—	0.0039	なし	1.00	32	5	3.8	0.9	×	△	×	×	

1) Ni/Pは、鋼中の含有量(g/cm²)2) 鋼中に含まれる炭素の100重量%中の平均値(0.05mm²表面積当たりの個数)

3) 耐蝕試験結果、(○) 劣化に大きな変化なし、(△) 大きな劣化変化あり、(×) 劣化からの脱落あり

4) 10～8%の範囲と比較して、◎ 同等またはそれ以上の広がり面積、△ 50～80%の広がり面積、× 50%未満の広がり面積

5) 耐蝕試験の結果、(○) 鋼中の平均値(0.05mm²表面積当たりの個数)、(△) 2.3以上、(×) 2.15未満

BAD ORIGINAL



(実施例 8)

酸洗済の表 8 に示す鋼板にニッケルプレめっき、鉄-ニッケルプレめっきを行うかまたは酸洗済の熱延板や冷延板をそのまま、酸化炉または無酸化炉、還元炉等を有する炉で加熱処理を行った後、溶融めっきを行い付着量を調整して冷却して本材料を製造した。更に、一部の材料にはクロメート処理を行った。

得られた本材料の内面耐蝕性、外面耐蝕性、ハンダ性、加工性（試験条件は実施例 7 と同様）を表 8 に示す。

(1) 内面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し内面耐蝕性を把握した。その結果本発明材では素地からの腐食もなく良好であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変色およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(2) 外面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し外面耐蝕性を把握した。その結果本発明材では素地からの腐食もなく良好であった。一方比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(3) ハンダ性

下記に示す試験条件を基にハンダ広がり性を把握した。その結果本発明は現行鉛-錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果が得られた。一方比較材は亜鉛含有量の多い材料等でハンダ性は良好でなかった。

(4) プレス成形性

下記に示す試験条件の基にプレス成形を行い、加工性および加工後のめっき密着性を把握した。その結果本発明は現行鉛-錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果を示した。



一方比較材は鋼成分系、合金層、めっき層厚み、めっき組成によって加工時に割れたり、めっき剝離を生じた。

表 1 (単位: %)

試料番号	組成成分 (wt%)										合金層 厚さ (μm)	めっき層 中Sn量 (wt%)	めっき層中粗 大粒子数 (μm^2) ¹⁾	めっき 厚さ (μm)	Cr換算量 (mg/cm^2)	内面 耐蝕 性 ²⁾	外面 耐蝕 性 ²⁾	ハン ダ性 ³⁾	プレス 成形性 ⁴⁾
	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	Nb	B	N									
1	0.05	0.005	0.78	0.020	0.014	—	0.029	—	—	0.0039	1.25	98	0	49	—	◎	◎	◎	◎
2	0.09	0.019	0.26	0.037	0.019	—	0.067	—	0.0027	0.0054	0.85	99	0	47	—	◎	◎	◎	◎
3	0.03	0.011	0.21	0.18	0.015	0.005	0.009	—	0.0009	0.0033	1.50	70	4	7.9	—	◎	◎	◎	◎
4	0.02	0.016	0.15	0.090	0.017	0.075	0.032	0.014	0.0003	0.0019	1.40	99	0	4.2	25.0	◎	◎	◎	◎
5	0.06	0.023	0.21	0.018	0.019	0.029	0.087	0.032	—	0.0035	0.55	99	9	7.7	0.2	◎	◎	◎	◎
6	0.09	0.023	0.05	0.021	0.019	0.015	0.073	—	—	—	1.25	38	36	4.2	—	×	×	×	×
7	0.03	0.028	0.05	0.025	0.019	0.007	0.077	0.023	—	0.0046	2.90	23	45	3.8	15.3	×	×	×	×

1) $100\times$ 倍率で観察したときの粗大粒子数 (単位: μm^2)

2) $100\times$ 倍率で観察したときの粗大粒子数の平均値 (単位: μm^2)

3) 耐ハンダ性 (単位: mg/cm^2)

4) 耐プレス成形性 (単位: mg/cm^2)

◎: 同成分の成分が2以上、△: 同成分の成分が1以上、×: 50%未満の成分が1以上、○: 2.3以上、△: 2.3未満、×: 2.15未満



(実施例 9)

焼鈍済の表 9 に示す鋼を脱脂、酸洗した後、ニッケルプレめっき、鉄-ニッケルプレめっきを行うかまたはプレめっきを行わずに、フラックス法による連続溶融めっきを行い付着量を調整しさらに冷却し本材料を作成した。なお、一部の材料にはクロメート処理を行った。

得られた本材料の内面耐蝕性、外面耐蝕性、ハンダ性、加工性を表 9 に示す。

(1) 内面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し内面耐蝕性を把握した。その結果本発明材は素地からの腐食もなく良好であった。一方、比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でないものが多かった。

(内面評価法)

- ・カップ絞り加工を行い中に燃料を封入して 45℃で 1 カ月試験を行い、試料内面の外観および素地腐食状況を評価した。

- ・カップ絞り条件：ポンチ径 28.5mmφ、ブランク径 60mmφ、絞り深さ 18mm

- ・腐食試験溶液：劣化ガソリン 100倍希釈溶液 4.5cc + 蒸留水 0.5 cc

(2) 外面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し外面耐蝕性を把握した。その結果本発明材は素地からの腐食もなく良好であった。一方、比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(外面評価法)

- ・カップ絞り加工を行い外面に塩水噴霧が当たるように水平に試料

を設置し1カ月後の外観および素地腐食状況を評価した。

- ・カップ絞り条件：ポンチ径28.5mmφ、ブランク径60mmφ、絞り深さ18mm

- ・塩水噴霧条件：5%塩化ナトリウム溶液、50℃

(3) ハンダ性

下記に示す試験条件の基にハンダ広がり性を把握した。その結果本発明材は現行鉛－錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果が得られた。一方、比較材は亜鉛含有量の多い材料等でハンダ性は良好でないものが多かった。

(4) プレス成形性

下記に示す試験条件の基にプレス成形を行い、加工性および加工後のめっき密着性を把握した。その結果本発明は現行鉛－錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果を示した。一方比較材は鋼成分系、合金層、めっき層厚み、めっき組成によって加工時に割れたり、めっき剝離を生じた。

(プレス成形性)

- ・平板の試料に潤滑油を塗布した後、ブランク径を種々変えて絞り込みを行い、その時の絞り込み可能でめっき剝離のない最大直径を求めた。

- ・試験条件：・プレス条件：ポンチ径25mm、鍍押さえ力 500kg

- ・めっき剝離：加工後の側面外壁をテーピングしてめっき剝離有無を肉眼観察する。

(b)(5) DPP, (b)(7)(C)

No.	鋼の成分組成 (wt%)											ブレック 有無、量	合金層 厚み (μm)	めっき層 中S含量 (wt%)	めっき層中 粗大晶粒 数(ヶ/ 0.25mm^2) ²	めっき 膜厚 (μm)	Cr換算量 (mg/m^2)	内面 耐蝕 性 ³⁾	外面 耐蝕 性 ⁴⁾	ハン ダ性 ⁵⁾	プレス 成形 性 ⁶⁾
	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	Nb	B	N	Cr										
1	0.070	0.033	1.15	0.028	0.019	—	0.055	—	0.0012	0.0039	1.9	Fe-Ni/3.0	1.45	99	0	4.3	—	◎	◎	◎	◎
2	0.062	0.060	0.58	0.034	0.032	—	0.037	—	—	0.0045	5.8	Ni/3.0	1.50	82	0	48	—	◎	◎	◎	◎
3	0.061	0.050	0.11	0.018	0.020	0.032	0.061	0.027	0.0003	0.0036	0.3	Fe-Ni/0.2	1.45	80	20	50	—	◎	◎	◎	◎
4	0.066	0.040	1.05	0.020	0.025	0.047	0.012	—	—	0.0010	3.5	Ni/0.1	1.50	98	0	1.2	9.5	◎	◎	◎	◎
5	0.061	0.040	0.72	0.012	0.012	—	0.079	0.005	—	0.0078	0.8	なし	1.45	99	0	4.0	0.2	◎	◎	◎	◎
6	0.064	0.075	0.73	0.021	0.031	—	0.096	—	—	0.0038	5.5	Ni/0.1	1.05	72	38	3.2	—	△	△	△	×
7	0.066	0.020	0.55	0.019	0.020	0.056	0.033	—	—	0.0010	0.1	なし	1.00	98	0	1.3	1.2	×	×	△	×
8	0.070	1.11	1.70	0.027	0.023	0.036	0.077	0.031	0.0005	0.0037	—	Fe-Ni/3.0	1.70	82	0	2.0	0.1	△	△	△	×

$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

(実施例10)

酸洗済の表10に示す鋼板に、ニッケルプレめっき、鉄-ニッケルプレめっきを行うかまたは酸洗済の熱延板や冷延板をそのまま、酸化炉または無酸化炉、還元炉等を有する炉で加熱処理を行った後溶融めっきを行い付着量を調整して冷却して本材料を作成した。なお、一部の材料にはクロメート処理を行った。

得られた本材料の内面耐蝕性、外面耐蝕性、ハンダ性、加工性（試験条件は実施例9と同様）を表10に示す。

(1) 内面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し内面耐蝕性を把握した。その結果本発明材は素地からの腐食もなく良好であった。一方、比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(2) 外面耐蝕性

下記に示す形状の試料と試験条件を使用し外面耐蝕性を把握した。その結果本発明材は素地からの腐食もなく良好であった。一方、比較材では素地からの赤錆、赤変およびめっき層が大幅に溶解した影響による大きな変色があり耐蝕性は良好でなかった。

(3) ハンダ性

下記に示す試験条件の基にハンダ広がり性を把握した。その結果本発明材は現行鉛-錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果が得られた。一方、比較材は亜鉛含有量の多い材料等でハンダ性は良好でないものが多かった。

(4) プレス成形性

下記に示す試験条件の基にプレス成形を行い、加工性および加工後のめっき密着性を把握した。その結果本発明は現行鉛-錫めっき鋼板と同等もしくは良好な結果を示した。一方、比較材は鋼成分系



、合金層、めっき層厚み、めっき組成によって加工時に割れたり、めっき剝離を生じた。

表10 (単位%)

No.	鋼の成分組成 (wt%)											ブレめっき 有無、量 (g/m ²) ¹⁾	合金層 厚み (μm)	めっき層 中Si量 (wt%)	めっき層中 粗大晶間 数(ヶ/ 0.25mm ²) ²⁾	めっき 層厚 (μm)	Cr換算量 (mg/m ²)	内面 耐蝕 性 ³⁾	外面 耐蝕 性 ³⁾	ハン ダ性 ³⁾	プレス 成形性 ³⁾
	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	Nb	B	N	Cr										
1	0.053	0.012	0.18	0.021	0.029	—	—	0.078	—	—	0.0011	1.5	なし	0.65	91	0	48	—	◎	◎	◎
2	0.002	0.018	0.21	0.019	0.018	—	—	0.015	—	0.0005	0.0015	5.2	Ni/0.3	1.45	82	0	48	—	◎	◎	◎
3	0.003	0.016	1.17	0.018	0.027	0.022	0.056	—	0.015	0.0018	0.0029	3.5	Fe-Ni/2.9	1.50	82	20	49	—	◎	◎	◎
4	0.005	0.077	0.22	0.035	0.034	0.039	0.039	—	—	0.0006	0.0036	0.3	なし	0.95	85	11	49	24.6	◎	◎	◎
5	0.004	0.08	0.78	0.020	0.017	—	—	0.038	0.005	0.0002	0.0022	1.2	Ni/2.9	1.45	80	7	4.5	0.2	◎	◎	◎
6	0.005	0.016	2.09	0.072	0.029	0.016	0.086	—	—	0.0002	0.0010	—	Fe-Ni/3.0	1.80	72	2	7.2	—	×	×	×
7	0.009	0.018	0.22	0.032	0.033	—	—	0.033	0.032	—	0.0032	5.9	Ni/2.9	1.20	71	18	1.5	8.0	△	×	△
8	0.003	0.089	0.22	0.016	0.028	—	—	0.077	—	—	0.0039	—	なし	3.50	29	22	48	0.2	×	×	×

1) 単位は、g/m² (Cr、Niは含有量(g/m²))2) 単位は、個/cm² (長径 50μm 以上の非晶品の 0.25mm²面積当たりの個数)

3) 内面、外面、ハンダ性、プレス成形性については、△：大きな劣化変化あり、×：素地からの腐食あり

4) 1) 5) 6) 7) 8) 9) 10) 11) 12) 13) 14) 15) 16) 17) 18) 19) 20) 21) 22) 23) 24) 25) 26) 27) 28) 29) 30) 31) 32) 33) 34) 35) 36) 37) 38) 39) 40) 41) 42) 43) 44) 45) 46) 47) 48) 49) 50) 51) 52) 53) 54) 55) 56) 57) 58) 59) 60) 61) 62) 63) 64) 65) 66) 67) 68) 69) 70) 71) 72) 73) 74) 75) 76) 77) 78) 79) 80) 81) 82) 83) 84) 85) 86) 87) 88) 89) 90) 91) 92) 93) 94) 95) 96) 97) 98) 99) 100) 101) 102) 103) 104) 105) 106) 107) 108) 109) 110) 111) 112) 113) 114) 115) 116) 117) 118) 119) 120) 121) 122) 123) 124) 125) 126) 127) 128) 129) 130) 131) 132) 133) 134) 135) 136) 137) 138) 139) 140) 141) 142) 143) 144) 145) 146) 147) 148) 149) 150) 151) 152) 153) 154) 155) 156) 157) 158) 159) 160) 161) 162) 163) 164) 165) 166) 167) 168) 169) 170) 171) 172) 173) 174) 175) 176) 177) 178) 179) 180) 181) 182) 183) 184) 185) 186) 187) 188) 189) 190) 191) 192) 193) 194) 195) 196) 197) 198) 199) 200) 201) 202) 203) 204) 205) 206) 207) 208) 209) 210) 211) 212) 213) 214) 215) 216) 217) 218) 219) 220) 221) 222) 223) 224) 225) 226) 227) 228) 229) 230) 231) 232) 233) 234) 235) 236) 237) 238) 239) 240) 241) 242) 243) 244) 245) 246) 247) 248) 249) 250) 251) 252) 253) 254) 255) 256) 257) 258) 259) 260) 261) 262) 263) 264) 265) 266) 267) 268) 269) 270) 271) 272) 273) 274) 275) 276) 277) 278) 279) 280) 281) 282) 283) 284) 285) 286) 287) 288) 289) 290) 291) 292) 293) 294) 295) 296) 297) 298) 299) 300) 301) 302) 303) 304) 305) 306) 307) 308) 309) 310) 311) 312) 313) 314) 315) 316) 317) 318) 319) 320) 321) 322) 323) 324) 325) 326) 327) 328) 329) 330) 331) 332) 333) 334) 335) 336) 337) 338) 339) 340) 341) 342) 343) 344) 345) 346) 347) 348) 349) 350) 351) 352) 353) 354) 355) 356) 357) 358) 359) 360) 361) 362) 363) 364) 365) 366) 367) 368) 369) 370) 371) 372) 373) 374) 375) 376) 377) 378) 379) 380) 381) 382) 383) 384) 385) 386) 387) 388) 389) 390) 391) 392) 393) 394) 395) 396) 397) 398) 399) 400) 401) 402) 403) 404) 405) 406) 407) 408) 409) 410) 411) 412) 413) 414) 415) 416) 417) 418) 419) 420) 421) 422) 423) 424) 425) 426) 427) 428) 429) 430) 431) 432) 433) 434) 435) 436) 437) 438) 439) 440) 441) 442) 443) 444) 445) 446) 447) 448) 449) 450) 451) 452) 453) 454) 455) 456) 457) 458) 459) 460) 461) 462) 463) 464) 465) 466) 467) 468) 469) 470) 471) 472) 473) 474) 475) 476) 477) 478) 479) 480) 481) 482) 483) 484) 485) 486) 487) 488) 489) 490) 491) 492) 493) 494) 495) 496) 497) 498) 499) 500) 501) 502) 503) 504) 505) 506) 507) 508) 509) 510) 511) 512) 513) 514) 515) 516) 517) 518) 519) 520) 521) 522) 523) 524) 525) 526) 527) 528) 529) 530) 531) 532) 533) 534) 535) 536) 537) 538) 539) 540) 541) 542) 543) 544) 545) 546) 547) 548) 549) 550) 551) 552) 553) 554) 555) 556) 557) 558) 559) 560) 561) 562) 563) 564) 565) 566) 567) 568) 569) 570) 571) 572) 573) 574) 575) 576) 577) 578) 579) 580) 581) 582) 583) 584) 585) 586) 587) 588) 589) 590) 591) 592) 593) 594) 595) 596) 597) 598) 599) 600) 601) 602) 603) 604) 605) 606) 607) 608) 609) 610) 611) 612) 613) 614) 615) 616) 617) 618) 619) 620) 621) 622) 623) 624) 625) 626) 627) 628) 629) 630) 631) 632) 633) 634) 635) 636) 637) 638) 639) 640) 641) 642) 643) 644) 645) 646) 647) 648) 649) 650) 651) 652) 653) 654) 655) 656) 657) 658) 659) 660) 661) 662) 663) 664) 665) 666) 667) 668) 669) 670) 671) 672) 673) 674) 675) 676) 677) 678) 679) 680) 681) 682) 683) 684) 685) 686) 687) 688) 689) 690) 691) 692) 693) 694) 695) 696) 697) 698) 699) 700) 701) 702) 703) 704) 705) 706) 707) 708) 709) 710) 711) 712) 713) 714) 715) 716) 717) 718) 719) 720) 721) 722) 723) 724) 725) 726) 727) 728) 729) 730) 731) 732) 733) 734) 735) 736) 737) 738) 739) 740) 741) 742) 743) 744) 745) 746) 747) 748) 749) 750) 751) 752) 753) 754) 755) 756) 757) 758) 759) 760) 761) 762) 763) 764) 765) 766) 767) 768) 769) 770) 771) 772) 773) 774) 775) 776) 777) 778) 779) 780) 781) 782) 783) 784) 785) 786) 787) 788) 789) 790) 791) 792) 793) 794) 795) 796) 797) 798) 799) 800) 801) 802) 803) 804) 805) 806) 807) 808) 809) 810) 811) 812) 813) 814) 815) 816) 817) 818) 819) 820) 821) 822) 823) 824) 825) 826) 827) 828) 829) 830) 831) 832) 833) 834) 835) 836) 837) 838) 839) 840) 841) 842) 843) 844) 845) 846) 847) 848) 849) 850) 851) 852) 853) 854) 855) 856) 857) 858) 859) 860) 861) 862) 863) 864) 865) 866) 867) 868) 869) 870) 871) 872) 873) 874) 875) 876) 877) 878) 879) 880) 881) 882) 883) 884) 885) 886) 887) 888) 889) 890) 891) 892) 893) 894) 895) 896) 897) 898) 899) 900) 901) 902) 903) 904) 905) 906) 907) 908) 909) 910) 911) 912) 913) 914) 915) 916) 917) 918) 919) 920) 921) 922) 923) 924) 925) 926) 927) 928) 929) 930) 931) 932) 933) 934) 935) 936) 937) 938) 939) 940) 941) 942) 943) 944) 945) 946) 947) 948) 949) 950) 951) 952) 953) 954) 955) 956) 957) 958) 959) 960) 961) 962) 963) 964) 965) 966) 967) 968) 969) 970) 971) 972) 973) 974) 975) 976) 977) 978) 979) 980) 981) 982) 983) 984) 985) 986) 987) 988) 989) 990) 991) 992) 993) 994) 995) 996) 997) 998) 999) 1000)



(実施例11)

板厚 0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板を、塩化亜鉛及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布したのち、亜鉛を8重量%含む錫めっき浴（温度 380℃）に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い急速冷却した。

めっき後の鋼板は、 $0.7\mu\text{m}$ のFe-Sn系の合金層と付着量（Sn+Znの全付着量） $32\text{g}/\text{m}^2$ （片面当り）のめっき層を有するものであった。この表面上にクロムとして $15\text{mg}/\text{m}^2$ の付着量のクロメート処理を行い製品板とした。

この鋼板の結晶組織を調べるため、1%塩酸で表面を軽く腐食した所肉眼で認められる結晶組織（スパンゲル）が現れ、その長軸寸法の平均値は6.5mmであった。断面研磨後、錫と亜鉛の分布状態をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）にて分析した所、均一な分布状態が確認された。

圧力容器中にて、100℃で1昼夜放置した強制劣化ガソリンに10vol%の水を添加し腐食液を作成した。この腐食液中にて、45℃×3週間の腐食試験を行った所、溶出した金属イオンは亜鉛が主体であり、2,000ppmの溶出が認められたが、良好な耐食性を示すものと判断された。

(実施例12)

板厚 0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板に $0.8\text{g}/\text{m}^2$ の付着量の電気ニッケルめっきを施し、塩化亜鉛及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布したのち、亜鉛を15重量%含む錫めっき浴（温度 350℃）に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い急速冷却した。

めっき後の鋼板は、 $0.5\mu\text{m}$ のFe-Sn系の合金層（17%のNi含有）と付着量（Sn+Znの全付着量） $33\text{g}/\text{m}^2$ （片面当り）のめっき層を有するものであった。この表面上にクロムとして $12\text{mg}/\text{m}^2$ の付着量のクロメート処理を行い製品板とした。

この鋼板の結晶組織を調べるため、1%塩酸で表面を軽く腐食した所肉眼で認められる結晶組織が現れ、その長軸寸法の平均値は 12.0mm であった。断面研磨後、錫と亜鉛の分布状態をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）にて分析した所、実施例11に比べ針状の亜鉛結晶が多少観察されたが、ほぼ良好な分布状態が確認された。

圧力容器中にて、 100°C で1昼夜放置した強制劣化ガソリン 10vol%の水を添加し腐食液を作成した。この腐食液中にて、 $45^\circ\text{C} \times 3$ 週間の腐食試験を行った所、溶出した金属イオンは亜鉛が主体であり、 $3,000\text{ppm}$ の溶出が認められたが、良好な耐食性を示すものと判断された。

比較例 1

実施例2と同様の手順で、板厚 0.8mm の焼鈍・調圧済みの鋼板に $0.8\text{g}/\text{m}^2$ の付着量の電気ニッケルめっきを施し、塩化亜鉛及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布したのち、亜鉛を15%含む錫めっき浴（温度 350°C ）に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い、緩冷却した。

めっき後の鋼板は、 $0.5\mu\text{m}$ のFeSn₂を主体とする合金層と付着量（Sn+Znの全付着量） $33\text{g}/\text{m}^2$ （片面当り）のめっき層を有するものであった。この表面上にクロムとして $12\text{mg}/\text{m}^2$ の付着量のクロメート処理を行い製品板とした。

この鋼板の結晶組織を調べるため、1%塩酸で表面を軽く腐食し



た所、緩冷却により大きな結晶が成長し、その長軸寸法の平均値は30.0mmであった。断面研磨後、錫と亜鉛の分布状態をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）にて分析した所、実施例12に比べ針状の巨大な亜鉛結晶が多数観察され、錫と亜鉛の偏析状態が確認された。

実施例12と同様の腐食試験の結果、5,200ppmの亜鉛溶出が認められ、巨大な亜鉛結晶による耐食性劣化が認められた。

（実施例13）

本発明、比較例のいずれも、被めっき鋼板は、板厚 0.8mmの焼鈍・調圧済鋼板に、表11の下地めっきを行った後、塩化亜鉛および塩酸を含むめっき用フラックスを塗布し、表11の錫基合金めっき浴に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後、鋼板を引出し、ガスワイピング法によってめっき付着量調整を行い、急冷した。なお、合金層の厚みは、めっき浴と鋼板表面との反応時間で調整した。めっき後、有機－無機複合皮膜を表11の条件で行った。

この結果、表12の合金層、めっき層、有機－無機複合皮膜を形成した。合金層は鉄－錫系を主体とするものであった。

表11 めっき条件と無機-有機複合皮膜処理液条件

| No | 下地めっき | 熔融めっき | 無機-有機複合皮膜処理液 |
|----|-------------------------------------|--|---|
| A | 下地めっきなし | Zn : 8 %、残部がSn
および不可避免的不純物のSnめっき浴
温度 300℃ | アクリル樹脂 5 g / ℓ、
クロム酸 20 g / ℓ、
シリカ 10 g / ℓ、
有機リン酸 3 g / ℓ
を含有する水溶液 |
| B | 付着量 0.8 g / m ² の電気Niめっき | Zn : 12 %、Mg : 1 %、
残部がSnおよび不可避免的不純物のSnめっき浴
温度 320℃ | アクリル変成エポキシ樹脂 20 g / ℓ、
クロム酸バリウム 10 g / ℓ、
シリカ 10 g / ℓ
を含有する水溶液 |
| C | 付着量 1.5 g / m ² の電気Niめっき | Zn : 9.2 %、Al : 1.2 %、
残部がSnおよび不可避免的不純物のSnめっき浴
温度 280℃ | ポリエステル樹脂 20 g / ℓ、
シリカ 5 g / ℓ、
過マンガン酸カリ 5 g / ℓ
を含有する水溶液 |
| D | 付着量 0.8 g / m ² の電気Niめっき | Zn : 15 %、残部がSn
および不可避免的不純物のSnめっき浴
温度 350℃ | 無機-有機複合皮膜処理なし |
| E | 付着量 0.8 g / m ² の電気Niめっき | Zn : 15 %、残部がSn
および不可避免的不純物のSnめっき浴
温度 450℃ | アクリル樹脂 5 g / ℓ、
クロム酸 20 g / ℓ、
シリカ 10 g / ℓ、
有機リン酸 3 g / ℓ
を含有する水溶液 |

表12 合金層、めっき層、無機-有機複合皮膜条件

| No. | 合金条件 | 合金所 | | めっき層 | | | | | | | | 無機-有機複合皮膜 | | 備考 | |
|-----|------|--------------|-------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-------------------------|--|-------|----------------------------------|
| | | Fe+Sn
(%) | 厚み
(μm) | Zn | Mn | Cd | Al | Cr | Ti | Mg | Sn | 厚み
(μm) | 皮膜組成、成 | | 付着量
(g/m^2) |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| (%) | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | A | 100 | 0.4 | 8.0 | — | — | — | — | — | — | — | 残 | アクリル樹脂13%、
クロム酸53%、シリ
カ26%、有機リン酸
8% | 0.08 | 本
発
明 |
| 2 | A | 100 | 0.05 | 8.0 | — | — | — | — | — | — | — | 残 | 同上 | 0.02 | |
| 3 | A | 100 | 1.5 | 8.0 | — | — | — | — | — | — | — | 残 | 同上 | 0.50 | |
| 4 | A | 100 | 0.4 | 8.0 | — | — | — | — | — | — | — | 残 | 同上 | 0.01 | |
| 5 | A | 100 | 0.4 | 8.0 | — | — | — | — | — | — | — | 残 | 同上 | 2.0 | |
| 6 | A | 100 | 0.4 | 8.0 | 1.0 | 1.0 | — | 1.0 | 1.0 | — | — | 残 | 同上 | 0.08 | |
| 7 | A | 100 | 0.4 | 8.0 | — | — | 1.0 | — | — | — | — | 残 | 同上 | 0.08 | |
| 8 | B | 80
Ni 20 | 0.5 | 12.0 | — | — | — | — | — | 1.0 | — | 残 | アクリル変成エポキ
シ樹脂50%、クロム
酸バリウム25%、シ
リカ25% | 0.08 | 比
較
例 |
| 9 | C | 57
Al 13 | 0.1 | 9.2 | — | — | 1.2 | — | — | — | — | 残 | ポリエステル樹脂66
%、シリカ17%、過
マンガン酸カリ17% | 0.15 | |
| 10 | D | 80
Al 20 | 0.5 | 15.0 | — | — | — | — | — | — | — | 残 | 皮膜形成なし | — | |
| 11 | E | 20
Al 20 | 2.3 | 15.0 | — | — | — | — | — | — | — | 残 | アクリル樹脂13%、
クロム酸53%、シリ
カ26%、有機リン酸
8% | 0.08 | |
| 12 | A | 100 | 0.1 | 8.0 | — | — | — | — | — | — | — | 残 | 同上 | 0.08 | |
| 13 | A | 100 | 0.4 | 8.0 | — | — | — | — | — | — | — | 残 | 同上 | 0.005 | |
| 14 | A | 100 | 0.1 | 8.0 | — | — | — | — | — | — | — | 残 | 同上 | 2.5 | |

は、クロム、クワリ、マンガン、銅、鉛、亜鉛、スズ、ニッケル、鉄、錫、鉛、亜

合金層、めっき層、無機-有機複合皮膜条件として使用されている合金層、めっき層、無機-有機複合皮膜の材料。

合金層、めっき層、無機-有機複合皮膜の材料



以上のようにして得られためっき鋼板を、圧力容器中にて 100℃で一昼夜放置した強制劣化ガソリンに10容量%の水を添加し、タンク内面腐食を模擬する腐食液を作成した。この腐食液中にて、45℃×3週間の腐食試験を行い、表13の金属イオン溶出結果が得られた。本発明の金属イオン溶出量は少なく優れていた。加工法、接合性については、実タンクを試作することにより判断し、表13の結果を得た。ここで、加工性はプレス加工性で評価した。

プレス加工性の判定法として、円筒深絞り試験を行った。200mmφのブランクを径 100mmφのポンチにて絞り抜き、カップ側壁でのめっき剝離状態を観察した。加工性の厳密な判定を行うため、ダイスの肩半径は 2.5mmに設定し、通常より厳しい加工条件を採用した。

表13 耐食性、加工性、溶接性

| No | 評 価 | | | | 備考 |
|----|-------------------------------|------------|------------|-------------|-------------|
| | 溶出イオンおよび量
(%) | プレス
加工性 | シーム
溶接性 | スポット
溶接性 | |
| 1 | Zn主体、 300ppm | ◎ | ◎ | ◎ | 本
発
明 |
| 2 | Zn主体、 800ppm | ◎ | ○ | ○ | |
| 3 | Zn主体、 60ppm | ○ | ◎ | ○ | |
| 4 | Zn主体、 1000ppm | ◎ | ○ | ○ | |
| 5 | Zn主体、 40ppm | ◎ | ○ | ○ | |
| 6 | Zn主体、 250ppm | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 7 | Zn主体、 240ppm | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 8 | Zn主体、 270ppm | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 9 | Zn主体、 200ppm | ◎ | ◎ | ◎ | |
| 10 | Zn主体、 4600ppm | ○ | × | × | 比
較
例 |
| 11 | Zn主体、 450ppm | × | ○ | ○ | |
| 12 | Zn, Fe 4000ppm | ○ | ○ | ○ | |
| 13 | Zn主体、 2000ppm | ◎ | × | × | |
| 14 | Zn主体、 40ppm | ◎ | × | × | |
| 15 | Pb : 9700ppm,
Fe : 1200ppm | — | — | — | |

また、接合性はシーム溶接性およびスポット溶接性で評価した。

- ・シーム溶接性：60Hzの単層交流の定電流制御方式（円盤径 300mm
φ、電極径 6 R）にて、連続シーム溶接を行い、溶接部の断面及
び表面観察より溶接性を判定した。
- ・スポット溶接性：定置スポット溶接機にて、先端径 6 mmの電極を
用い、60Hzの単層交流の定電流制御方式にて、連続打点試験を行
った。



20打点毎に断面観察を行い、ナゲット径が一定値を切るまでの打点数を求め、溶接性を判定した。

また、評価の記号は、◎：優れる、○：良好、×：不良である。
(実施例14)

以下に本発明法により製造される亜鉛-錫合金めっき鋼板の実施例を述べる。

鑄片から熱間圧延、酸洗、冷間圧延した後、焼鈍した材料を被めっき材とした。また一部は焼鈍後、プレめっきした材料を被めっき材とした。その後、フラックスを塗布し錫-亜鉛浴に通じ付着量を調整し、巻き取った。

表14に各種操業条件とめっき後の不めっき状態、めっき密着性を示す。なおめっき後の冷却は20℃/秒以上で行っている。

表14に示す様なNa 1～Na 15の操業条件の基に製造した試料は不めっき、めっき剝離もなく良好な結果であった。一方、Na 16～Na 19の操業条件で製造した試料は不めっき、めっき密着性に何らかの問題があった。

・不めっき評点／肉眼観察

◎ 不めっきなし

△ 微小不めっきあり

× 小さな不めっきあり

・めっき密着性評点／円筒プレス（blank系70mm、絞り深さ15mm）の外側面のテーピング

◎ めっき剝離なし

△ 微小めっき剝離あり

× 小さなめっき剝離あり

*プレめっき量はニッケル含有量で示した。

表15に各種操業条件とめっき層中の亜鉛結晶状態を示す。



表15に示す様なNa 1～Na 15の操業条件の基に製造した試料はめっき層表面の亜鉛分布状況を観察したところ、めっき密着性、耐蝕性に影響を及ぼす長さ 250 μ m以上の亜鉛晶が20個以下／0.25mm² と非常に少なかった。Na 16～Na 19の操業条件で造られた試料は長さの長い亜鉛結晶の密度が高かった。

表14 (実施例14)

| 区 分 | No. | プレめっき
種類
(wt%) | プレめ
っき量
(g/m ²) ^{*1} | フラック
ス中の塩
素量
(wt%) | 浴 温
(°C) | 浴中Zn
量
(wt%) | 浴浸漬
時間
(sec) | 不め
っき状況
*2 | めっき
密着性
*3 |
|-----|-----|----------------------|---|-----------------------------|-------------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|
| 本発明 | 1 | Ni | 0.30 | 43.5 | 264 | 3 | 10.0 | ◎ | ◎ |
| | 2 | Ni | 2.20 | 10.5 | 505 | 3 | 1.5 | ◎ | ◎ |
| | 3 | Ni | 0.95 | 3.0 | 411 | 3 | 14.5 | ◎ | ◎ |
| | 4 | Ni | 0.55 | 43.5 | 235 | 10 | 2.0 | ◎ | ◎ |
| | 5 | Ni | 0.14 | 20.0 | 505 | 10 | 14.0 | ◎ | ◎ |
| | 6 | Ni | 0.25 | 3.0 | 298 | 20 | 9.5 | ◎ | ◎ |
| | 7 | Ni | 0.85 | 43.5 | 475 | 20 | 1.5 | ◎ | ◎ |
| | 8 | Ni | 2.95 | 43.5 | 298 | 20 | 14.0 | ◎ | ◎ |
| | 9 | Ni | 1.05 | 10.5 | 536 | 60 | 2.0 | ◎ | ◎ |
| | 10 | Ni | 2.95 | 43.5 | 475 | 60 | 2.0 | ◎ | ◎ |
| | 11 | 20Ni-80%Fe | 0.25 | 3.0 | 367 | 60 | 9.5 | ◎ | ◎ |
| | 12 | 20Ni-80%Fe | 1.05 | 10.5 | 571 | 20 | 10.0 | ◎ | ◎ |
| | 13 | 20Ni-80%Fe | 2.20 | 10.5 | 235 | 3 | 2.0 | ◎ | ◎ |
| | 14 | 80Ni-20%Fe | 0.15 | 3.0 | 367 | 61 | 9.5 | ◎ | ◎ |
| | 15 | 80Ni-20%Fe | 0.85 | 43.5 | 235 | 10 | 10.0 | ◎ | ◎ |
| 比較例 | 16 | Ni | 0.03 | 3.0 | 411 | 10 | 60.0 | × | × |
| | 17 | 20Ni-80%Fe | 1.05 | 1.5 | 475 | 80 | 180 | × | × |
| | 18 | 20Ni-80%Fe | 1.05 | 20.0 | 225 | 30 | 125 | × | × |
| | 19 | プレめっき
なし | — | 1.5 | 411 | 20 | 62.0 | × | × |

*1: プレめっき量はNi含有量で示した

*2: 不めっき評点 (肉眼観察) → ◎: 不めっきなし、△: 微小不めっきあり、
×: 小さな不めっきあり*3: めっき密着性評点/円筒プレス(blank径70mm、絞り深さ15mm)の外側面のテーピング
→ ◎: めっき剥離なし、△: 微小めっき剥離あり、
×: 小さなめっき剥離あり

表15 (実施例14)

| 区 分 | No | プレめっき
種類
(wt%) | プレ
めっき量
(g/m ²)*1 | 冷却速度
(°C/sec) | 浴 温
(°C) | 浴中Zn
量
(wt%) | めっき層
中Zn分布
状況*2 |
|-----|----|----------------------|-------------------------------------|------------------|-------------|--------------------|-----------------------|
| 本発明 | 4 | Ni | 0.55 | 20.8 | 235 | 10 | ◎ |
| | 5 | Ni | 0.15 | 20.5 | 505 | 10 | ◎ |
| | 6 | Ni | 0.25 | 34.8 | 298 | 20 | ◎ |
| | 7 | Ni | 0.85 | 35.2 | 475 | 20 | ◎ |
| | 8 | Ni | 2.95 | 68.8 | 298 | 20 | ◎ |
| | 9 | Ni | 1.05 | 48.9 | 536 | 60 | ◎ |
| | 10 | Ni | 2.95 | 36.1 | 475 | 60 | ◎ |
| | 11 | 20Ni-80%Fe | 0.25 | 20.6 | 367 | 60 | ◎ |
| | 12 | 20Ni-80%Fe | 1.05 | 50.4 | 571 | 20 | ◎ |
| | 13 | 20Ni-80%Fe | 2.20 | 20.9 | 235 | 3 | ◎ |
| | 14 | 80Ni-20%Fe | 0.15 | 20.1 | 367 | 61 | ◎ |
| | 15 | 80Ni-20%Fe | 0.85 | 69.6 | 235 | 10 | ◎ |
| 比較例 | 16 | Ni | 0.03 | 3.8 | 411 | 10 | △ |
| | 17 | 20Ni-80%Fe | 1.05 | 16.9 | 475 | 60 | × |
| | 18 | 20Ni-80%Fe | 1.05 | 2.9 | 225 | 30 | × |
| | 19 | プレめっき
なし | — | 19.5 | 411 | 20 | △ |

*1: プレめっき量はNi含有量で示した

*2: めっき層中Zn分布状況の評点/SEMによるめっき層表面観察による粗大Zn晶の面積率

→ ◎: 長さ 250 μ m 以上のZn晶が20個以下/0.25mm²
 △: 長さ 250 μ m 以上のZn晶が20~50個以下/0.25mm²
 ×: 長さ 250 μ m 以上のZn晶が50個より多い/0.25mm²

(実施例15)

鑄片から熱間圧延、酸洗、冷間圧延した後、焼鈍した低炭素鋼にニッケルプレめっき 0.5 g/m^2 した材料をめっき原板とした。その後、無酸化炉－還元炉を有する溶融めっきラインを通板させた。無酸化炉最高板温 500°C 、空気比0.95、還元炉最高板温 760°C 、無酸化炉滯炉時間／還元炉滯炉時間の比率が 0.9、還元炉出口露点 -45°C 、還元炉出口水素濃度12容量%のめっき前処理を行い、浴進入部板温を 300°C に調整し、浴温 295°C の亜鉛10重量%－錫90重量%のめっき浴中を5秒で通板し、浴から立ち上がった所で付着量を片面 40 g/m^2 に調整するとともに 30°C /秒で冷却し製造した。

その結果、肉眼観察で不めっきは無く、ボールインパクトによるめっき剝離もなく良好な基本性能を有していることが確認された。まためっき層中に長径が $250 \mu\text{m}$ 以上の巨大亜鉛晶の発生もなく良好なめっき組織であった。

(実施例16)

鑄片から熱間圧延、酸洗、冷間圧延した後、焼鈍した低炭素鋼にプレめっきした材料、またはプレめっきのない冷延板をめっき原板とした。その後、無酸化炉－還元炉を有する溶融めっきラインを通板させ、亜鉛－錫めっき鋼板を製造した。尚、付着量は片面 40 g/m^2 に冷却速度はめっき層中亜鉛量が 8.8重量%以上では 25°C /秒で、8.8重量%未満では 10°C /秒で製造している。表16、17に各種操炉条件等の基本製造条件を表16にめっき後の不めっき状態、めっき密着性を示す。

表16、17に示すようにNa 1～Na 16の条件のもとで製造した鋼板は、不めっき、加工試験によるめっき剝離も発生せず良好な結果であった。一方、Na 17～Na 20の条件のもとで製造した鋼板は不めっきまたはめっき密着性といった基本性能に何らかの問題が発生した。



表17に製造条件時のめっき層中、亜鉛の結晶状態を示す。表17に示す様なNa 1～Na 16で製造した試料はめっき層表面の亜鉛分布状況を観察したところ、めっき密着性、耐蝕性に影響を及ぼす長径 250 μm 以上の亜鉛晶が20個以下/ 0.25mm^2 と非常に少なくめっき密着性も良好であった。Na 17～Na 20の製造された試料は長さの長い亜鉛結晶の密度が高くめっき密着性に問題を発生した。

表16 (実施例16)

| 区 分 | No. | プレめ
つき種類
(wt%) ^{*1} | プレめ
つき量
(g/m ²) ^{*2} | NOF 最
高板温
(°C) ^{*3} | NOF 最
高空気比
^{*3} | RTF 最
高板温
(°C) ^{*3} | NOF/
RTF
時間比 | RTF 出
口露点
(°C) | 浴中Zn
量
(wt%) | 浴 温
(°C) ^{*4} | 浴通過
時間
(sec) | 不めっ
き状況
^{*5} | めっき
密着性
^{*6} |
|-----|-----|------------------------------------|---|------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 本発明 | 1 | Ni | 0.25 | 355 | 0.90 | 600 | 1 | -23 | 2.0 | 250 | 5.8 | ◎ | ◎ |
| | 2 | Ni | 2.95 | 645 | 1.30 | 755 | 1 | -25 | 2.0 | 250 | 1.6 | ◎ | ◎ |
| | 3 | Ni | 0.25 | 500 | 1.00 | 700 | 0.5 | -30 | 10.0 | 250 | 3.5 | ◎ | ◎ |
| | 4 | Ni | 2.90 | 360 | 0.90 | 600 | 0.5 | -31 | 10.0 | 505 | 1.6 | ◎ | ◎ |
| | 5 | Ni | 2.95 | 540 | 1.00 | 695 | 0.35 | -32 | 30.0 | 610 | 3.5 | ◎ | ◎ |
| | 6 | Ni | 0.30 | 365 | 0.90 | 605 | 0.5 | -32 | 60.0 | 390 | 1.6 | ◎ | ◎ |
| | 7 | 20%Ni | 0.50 | 355 | 1.00 | 605 | 1.0 | -31 | 2.0 | 250 | 5.8 | ◎ | ◎ |
| | 8 | 20%Ni | 2.95 | 645 | 0.90 | 770 | 1.0 | -31 | 2.0 | 505 | 1.6 | ◎ | ◎ |
| | 9 | 20%Ni | 0.55 | 540 | 1.30 | 730 | 0.5 | -32 | 10.0 | 250 | 1.6 | ◎ | ◎ |
| | 10 | 20%Ni | 2.90 | 355 | 1.00 | 625 | 0.5 | -32 | 60.0 | 390 | 5.8 | ◎ | ◎ |
| | 11 | 80%Ni | 0.30 | 355 | 1.00 | 605 | 1.0 | -32 | 2.0 | 250 | 3.5 | ◎ | ◎ |
| | 12 | 80%Ni | 2.85 | 640 | 1.00 | 755 | 1.0 | -33 | 2.0 | 505 | 1.6 | ◎ | ◎ |
| | 13 | 80%Ni | 1.95 | 650 | 0.90 | 760 | 0.35 | -32 | 30.0 | 610 | 3.5 | ◎ | ◎ |
| | 14 | なし | — | 520 | 0.90 | 725 | 1.0 | -28 | 2.0 | 250 | 1.6 | ◎ | ◎ |
| | 15 | なし | — | 565 | 0.90 | 730 | 0.35 | -33 | 10.0 | 250 | 5.8 | ◎ | ◎ |
| | 16 | なし | — | 735 | 1.00 | 805 | 0.35 | -36 | 10.0 | 505 | 1.6 | ◎ | ◎ |
| 比較例 | 17 | Ni | 0.1 | 365 | 0.80 | 625 | 1.5 | -31 | 85.0 | 405 | 10.5 | × | × |
| | 18 | 20%Ni | 0.5 | 540 | 1.50 | 735 | 0.5 | -30 | 85.0 | 405 | 3.5 | × | × |
| | 19 | 80%Ni | 3.3 | 625 | 0.90 | 755 | 1.5 | -15 | 2.0 | 600 | 10.5 | × | × |
| | 20 | なし | — | 805 | 1.30 | 855 | 1.5 | -22 | 2.0 | 250 | 3.5 | × | × |

*1: ニッケル-鉄プレめつきはニッケル含有量(wt%) で示す。

*2: プレめつき量はニッケル含有量 (g/m²) で示す。

*3: NOF は硝酸化炉、RTF は還元炉をいう。

*4: 亜鉛添加量に対する銅-亜鉛浴の融点を示すもので、この関係は次に示す。

*5: 不めつき評点/肉眼観察 → ◎: 不めつきなし、△: 微小不めつきあり、
×: 小さな不めつきあり*6: めっき密着性評点/円筒プレス (ブランク径70mm、絞り深さ15mm) の外側
テーピングによるめっき剥離の確認
→ ◎: めっき剥離なし、△: 微小めっき剥離あり、
×: 小さなめっき剥離あり

| めっき浴
中Zn量
wt% | 2 | 10 | 30 | 60 | 85 |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 融点/°C | 220 | 215 | 315 | 360 | 390 |



表17 (実施例16)

| 区 分 | No. | プレめっき
種類
(wt%)* ¹ | プレ
めっき量
(g/m ²)* ² | 浴中
Zn量
(wt%) | 浴 温
(°C) | 冷却速度
°C/sec | めっき層中
Zn分布およ
び密着性* ³ |
|-----|-----|------------------------------------|---|--------------------|-------------|----------------|---------------------------------------|
| 本発明 | 2 | Ni | 2.95 | 2.0 | 515 | 20.1 | ◎ |
| | 3 | Ni | 0.25 | 10.0 | 250 | 20.9 | ◎ |
| | 4 | Ni | 2.90 | 10.0 | 515 | 49.7 | ◎ |
| | 5 | Ni | 2.95 | 30.0 | 620 | 52.1 | ◎ |
| | 6 | Ni | 0.30 | 60.0 | 390 | 21.1 | ◎ |
| | 8 | 20%Ni | 2.95 | 2.0 | 515 | 19.8 | ◎ |
| | 9 | 20%Ni | 0.55 | 10.0 | 250 | 20.5 | ◎ |
| | 10 | 20%Ni | 2.90 | 60.0 | 390 | 21.1 | ◎ |
| | 12 | 80%Ni | 2.85 | 2.0 | 515 | 20.2 | ◎ |
| | 13 | 80%Ni | 1.95 | 30.0 | 620 | 51.1 | ◎ |
| | 15 | な し | — | 10.0 | 250 | 21.2 | ◎ |
| | 16 | な し | — | 10.0 | 515 | 29.8 | ◎ |
| 比較例 | 17 | Ni | 0.1 | 85.0 | 390 | 10.5 | △ |
| | 18 | 20%Ni | 0.5 | 85.0 | 390 | 15.1 | △ |
| | 19 | 80%Ni | 3.5 | 35.0 | 600 | 17.0 | △ |
| | 20 | な し | — | 15.0 | 250 | 5.8 | △ |

*1: ニッケル-鉄プレめっきはニッケル含有量(wt%) で示す。

*2: プレめっき量はニッケル含有量(g/m²)で示す。

*3: めっき層中Zn分布状況の評点/SEMによるめっき層表面観察による粗大Zn晶の面積率と密着性評価

→ ◎: 長さ 250 μm 以上のZn晶が20個以下/0.25mm²
 △: 長さ 250 μm 以上のZn晶が20~50個以下/0.25mm²
 ×: 長さ 250 μm 以上のZn晶が50個より多い/0.25mm²

産業上の利用可能性

以上に述べた様に、本発明は燃料タンク材としての諸特性に優れた燃料タンク用防錆鋼板を得ることができる極めて優れた効果を奏するものである。

請 求 の 範 囲

1. 鋼板表面に、ニッケル、鉄、亜鉛、錫の1種以上を含む合金層が片面当たり厚み $2\mu\text{m}$ 以下にあり、その上に錫：40～99重量%、残部亜鉛からなり、その中に含まれる亜鉛晶の長径が $250\mu\text{m}$ 以上のものが20個以下/ 0.25mm^2 であり、片面当たり厚みが $2\sim 50\mu\text{m}$ の錫－亜鉛合金めっき層があることを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

2. Claim 1において、錫－亜鉛合金めっき層の表面粗度Raが $0.2\sim 3.0\mu\text{m}$ であることを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

3. 重量%で、
 $\text{C} \leq 0.1\%$ 、 $\text{Si} \leq 0.1\%$ 、 $0.05 \leq \text{Mn} \leq 1.2\%$ 、 $\text{P} \leq 0.04\%$ 、 $\text{Al} \leq 0.1\%$ 残部鉄および不可避免的不純物からなる鋼板表面に、ニッケル、鉄、亜鉛、錫の1種以上を含む合金層が片面当たり厚み $1.5\mu\text{m}$ 以下にあり、その上に錫：40～99重量%、残部亜鉛からなり、その中に含まれる亜鉛晶の長径が $250\mu\text{m}$ 以上のものが20個以下/ 0.25mm^2 であり、片面当たり厚みが $2\sim 50\mu\text{m}$ の錫－亜鉛合金めっき層があることを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

4. Claim 3において、錫－亜鉛合金めっき層が付与される被めっき鋼板の成分組成に加えて、重量%で、
 B 、 Ti 、 Nb 、 Cr の少なくとも1種以上を $\text{B} : 0.0002\sim 0.0030\%$ 、 $\text{Ti and/or Nb} \leq 1.0\%$ 、 $\text{Cr} : 0.2\sim 6.0\%$ 添加することを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

5. 重量%で、
 $\text{C} \leq 0.1\%$ 、 $\text{Si} \leq 0.1\%$ 、 $0.05 \leq \text{Mn} \leq 1.2\%$ 、 $\text{P} \leq 0.04\%$ 、 $\text{Al} \leq 0.1\%$ 、 $\text{B} : 0.0002\sim 0.0030\%$ 、 $\text{Ti and/or Nb} \leq 1.0\%$ 、残部鉄および不可避免的不純物からなる鋼板表面に、ニッケル、鉄、亜鉛、錫



の1種以上を含む合金層が片面当たり厚み $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下にあり、その上に錫：40～99wt%、残部亜鉛からなり、その中に含まれる亜鉛晶の長径が $250\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものが20個以下/ 0.25mm^2 であり、片面当たり厚みが2～ $50\text{ }\mu\text{m}$ の錫－亜鉛合金めっき層があることを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

6. 鋼板表面に、ニッケル、鉄、亜鉛、錫の1種以上を含む合金層が片面当たり厚み $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下にあり、その上に錫：40～99wt%、残部亜鉛からなり、その中に含まれる亜鉛晶の長径が $250\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものが20個以下/ 0.25mm^2 であり、片面当たり厚みが2～ $50\text{ }\mu\text{m}$ の錫－亜鉛合金めっき層を有し、かつ前記合金めっき最表面におけるめっき金属結晶（スパングル）の長径寸法が20mm以下のめっき層を有することを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

7. Claim 1～6において、合金めっき層の更にその外側にクロム換算量で片面当たり $0.2\sim 100\text{ mg/m}^2$ のクロメート被膜を有することを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

8. Claim 1～6において、合金めっき層の更にその外側に $0.01\sim 2.0\text{ g/m}^2$ の有機－無機複合被膜を有することを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

9. Claim 8の有機－無機複合被膜が、クロム、ケイ素、リン、マンガン系の化合物で合計20%以下含有することを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

10. Claim 8の有機－無機複合被膜が、アクリル系、ポリエステル系および／またはエポキシ系であることを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板。

11. 焼鈍済鋼板にニッケル、ニッケル－鉄系プレメッキをニッケル含有量で $0.1\sim 3.0\text{ g/m}^2$ 行い、塩酸を含有した塩素換算量で2～45wt%のフラックスを塗布し、錫：40～99重量%、残部亜鉛か



らなる浴で、（融点+20℃）～（融点+ 300℃）の浴温で浴中に15秒未満浸漬し、めっきを行い、冷却速度10℃／秒以上で冷却することを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板の製造方法。

12. 焼鈍済鋼板にニッケル、ニッケル-鉄系プレメッキをニッケル含有量で 0.1～3.0 g/m² 行い、無酸化炉での最高板温 350～650℃、空気比0.85～1.30、還元炉での最高板温 600～770℃、無酸化炉滞炉時間／還元炉滞炉時間の比率が1～1／3、還元炉出口露点を-20℃以下のめっき前処理を行い、めっき直前の板温をほぼめっき浴温に調整した後、錫：40～99重量%、残部亜鉛および不可避免の不純物からなるめっき浴で、前記めっき浴金属の融点が（融点+20℃）～（融点+ 300℃）の浴温で浴中に6秒未満浸漬し、めっきを行い、冷却速度10℃／秒以上の冷却速度で、冷却することを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板の製造方法。

13. 冷延済の鋼板を、無酸化炉での最高板温 450～750℃、空気比0.85～1.30、還元炉での最高板温 680～850℃、無酸化炉滞炉時間／還元炉滞炉時間の比率が1～1／3、還元炉出口露点を-25℃以下のめっき前処理を行い、めっき直前の板温をほぼめっき浴温に調整した後、錫：40～99重量%、残部亜鉛および不可避免の不純物からなるめっき浴で、前記めっき浴金属の融点が（融点+20℃）～（融点+ 300℃）の浴温で浴中に6秒未満浸漬し、めっきを行い、冷却速度10℃／秒以上の冷却速度で、冷却することを特徴とする燃料タンク用防錆鋼板の製造方法。

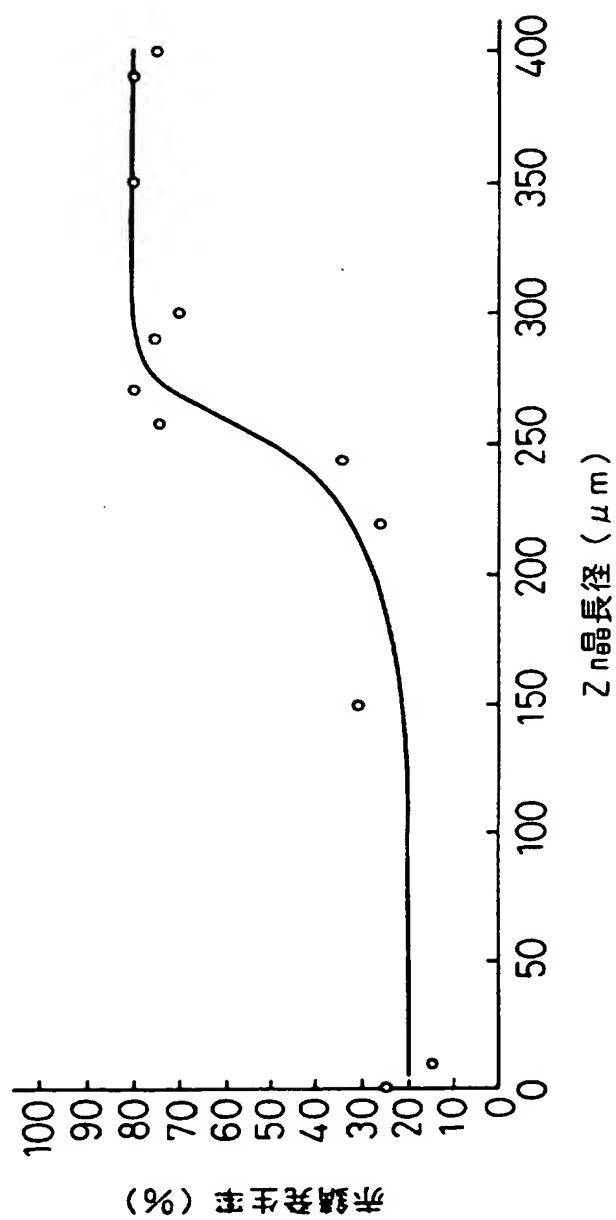
Fig.1(a)



Fig.1(b)



Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C23C28/00, C23C2/08, C23C2/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C23C28/00-28/04, C23C2/00-2/40, C23C22/00-22/86,
C25D5/00-5/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|----------------------------|-------------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922 - 1996 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971 - 1996 |
| Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994 - 1996 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 62-230987, A (Nisshin Steel Co., Ltd.),
October 6, 1987 (06. 10. 87),
Claims 1, 2 (Family: none) | 1 - 10 |
| A | JP, 61-270391, A (Nippon Steel Corp.),
November 29, 1986 (29. 11. 86),
Claims 1, 2, page 9 to table 1, page 10
(Family: none) | 3 - 5,
11 - 13 |
| A | JP, 5-106058, A (Kawasaki Steel Corp.),
April 27, 1993 (27. 04. 93),
Claim 1 (Family: none) | 7 |
| A | JP, 6-306637, A (Nippon Steel Corp.),
November 1, 1994 (01. 11. 94),
Claims 1, 2, lines 39 to 48, column 2
(Family: none) | 7 - 10 |
| A | JP, 6-88183, A (Nippon Steel Corp.),
March 29, 1994 (29. 03. 94),
Claims 1 to 4, line 19, column 3 to line 24,
column 4 (Family: none) | 11 - 13 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

-A- document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

-E- earlier document but published on or after the international filing date

-L- document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

-O- document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

-P- document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

-T- later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

-X- document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

-Y- document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

-A- document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 20, 1996 (20. 06. 96)

Date of mailing of the international search report

July 2, 1996 (02. 07. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00835

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP, 4-214848, A (Kowa Kogyosho K.K.),
August 5, 1992 (05. 08. 92),
Lines 5 to 18, column 6 (Family: none) | 12 |
| A | JP, 6-173086, A (Nippon Steel Corp.),
June 21, 1994 (21. 06. 94),
Claim 1, lines 41 to 49, column 6
(Family: none) | 1 - 10 |
| A | JP, 1-177387, A (NKK Corp.),
July 13, 1989 (13. 07. 89),
Claim 1 (Family: none) | 1 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl¹ C23C28/00, C23C2/08, C23C2/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl¹ C23C28/00~28/04, C23C2/00~2/40
C23C22/00~22/86, C25D5/00~5/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922~1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971~1996年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994~1996年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の
カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する
請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP, 62-230987, A (日新製鋼株式会社)、6, 10月, 1987(09, 10, 87)、
請求項1、2
(ファミリーなし) | 1~10 |
| A | JP, 61-270391, A (新日本製鐵株式会社)、29, 11月, 1986(29, 11, 86)、
請求項1、2、及び第9頁~第10頁表1
(ファミリーなし) | 3~5
11~13 |
| A | JP, 5-106058, A (川崎製鉄株式会社)、27, 4月1993(27, 04, 93)、
請求項1
(ファミリーなし) | 7 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.96

国際調査報告の発送日

02.07.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬 良 聡 様

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

4K:9445

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の
カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する
請求の範囲の番号 |
| A | J P, 6-306637, A, (新日本製鐵株式会社)、1.11月, 1994(01.11.94)、
請求項1、2、及び第2欄第39行~第48行
(ファミリーなし) | 7~10 |
| A | J P, 6-88183, A, (新日本製鐵株式会社)、29.3月, 1994(29.03.94)、
請求項1~4、及び第3欄第19行~第4欄第24行
(ファミリーなし) | 11~13 |
| A | J P, 4-214848, A, (株式会社興和工業所)、5.8月, 1992(05.08.92)
第6欄第5行~第18行
(ファミリーなし) | 12 |
| A | J P, 6-173086, A, (新日本製鐵株式会社)、21.6月, 1994(21.06.94)、
請求項1、及び第6欄第41行~第49行
(ファミリーなし) | 1~10 |
| A | J P, 1-177387, A, (日本鋼管株式会社)、13.7月, 1989(13.07.89)、
請求項1
(ファミリーなし) | 1 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.